Die Umwandlung des Anilinazoacetessigesters in Hydrazidinderivate.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doktorwürde

der

hohen naturwissenschaftlichen Fakultät

der

Eberhard-Karls-Universität zu Tübingen

R. UNIV. BIBLIOTHEEK LEIDEN

vorgelegt von

Richard Huss
aus Bissingen a. Enz, Oberamt Ludwigsburg.

Tübingen
Druck von H. Laupp jr.
1917.

Von der Fakultät angenommen am 3. August 1916.

Referent: Professor Dr. Wislicenus.

Meinen lieben Eltern.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41553607_0030

Nachstehende Arbeit wurde auf Veranlassung und unter der Leitung des Herrn Professor Dr. C. Bülow im chemischen Laboratorium der Universität Tübingen ausgeführt.

Es ist mir eine angenehme Pflicht, auch an dieser Stelle meinem hochverehrten Lehrer

Herrn Professor Dr. Bülow

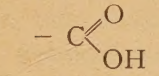
für das mir stets erwiesene Wohlwollen und die liebenswürdige Unterstützung bei der Ausführung der Arbeit, sowie dem Vorstand des Chemischen Instituts

Herrn Professor Dr. W. Wislicenus

meinen herzlichsten Dank auszusprechen.

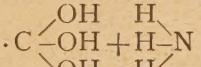
Die Karboxylgruppe.

Für organische Säuren ist die Karboxylgruppe

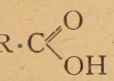


ein Charakteristikum; diese besteht aus einer zweiwertigen Karbonylgruppe, deren eine Wertigkeit an ein Hydroxyl gebunden ist, während die andere Valenz meist durch einen organischen Rest abgesättigt ist.

Die Bildung der Karboxylgruppe läßt sich schön erklären bei der Verseifung der Nitrile unter dem Einfluß anorganischer Säuren. Da hierbei Ammoniak und Säure entsteht, so läßt sich der Vorgang so denken, daß intermediär aus $R \cdot CN + 3H_2O$ die Orthosäure

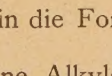


sich bildet, die unter Wasserabspaltung sofort in die Säure



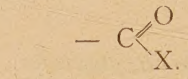
übergeht.

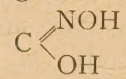
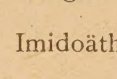
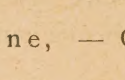
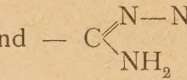
Da die Hydroxylgruppe mit einem stark elektronegativ beeinflußten Kohlenstoffatom vereinigt ist, so besitzt das Wasserstoffatom derselben eine große Beweglichkeit und ist durch elektropositive Gruppen oder Elemente leicht ersetzbar. Man gelangt so zu den Estern und den Salzen, denen allgemein die Formel



zukommt, wo M ein Metall oder eine Alkylgruppe sein kann.

Die zweite Reihe von Säureabkömmlingen entsteht durch Ersatz der ganzen Hydroxylgruppe durch elektronegative Elemente oder Gruppen. Diese Reihe ist vertreten durch die Säurechloride, Säureamide oder Säurehydrazide vom Typus



Damit ist aber die Zahl der Säureabkömmlinge noch lange nicht erschöpft, denn auch der doppelt gebundene Sauerstoff ist ersetzbar und zwar durch Halogen, Schwefel, ferner durch die Gruppen = NH, = NOH und = N — NHR. Es wird somit die Möglichkeit zur Herstellung von drei weiteren Arten von Säurederivaten gegeben. Denn, während das Sauerstoffatom durch eine zweiwertige Gruppe vertreten ist, kann das Hydroxyl intakt oder ersetzt, ferner aber auch nur der Wasserstoff dieser Gruppe ersetzt sein. Als Vertreter der beiden erstgenannten Reihen mögen hier die Hydroxamsäuren  und die Imidoäther  , als Angehörige der letzten Gruppe die Amidine und Hydrazidine,  und  erwähnt sein. Da vorliegende Arbeit sich vorwiegend mit diesen Säurederivaten befaßt, so möge kurz einiges über die wichtigeren Herstellungsmethoden derselben gesagt sein.

Im Jahre 1867 berichtete Gautier [1]) über eine neue Base, die sich vom Chlorhydrat der Blausäure ableite. Denn durch Erhitzen des letzteren mit absolut alkoholischem Ammoniak gelangte er zu einer bei 81° schmelzenden Verbindung CH_5N_2Cl. Beim Versuche, die freie Base

[1]) Compt. Rend. 65, 472 (1867).

mit Lauge in Freiheit zu setzen, trat Zerfall unter Bildung von Ameisensäure und Ammoniak ein. Erhitzte er das salzsaure Salz für sich, so erhielt er Blausäure und Ammonchlorid. Dies veranlaßte ihn, obigem salzsaurem Salz folgende Strukturformel zu geben: $N\begin{cases}CH\\NH_4\\CL\end{cases}$, welche sich vom Chlorhydrat der Cyanwasserstoffsäure ableitet, $N\begin{cases}CH\\H\\Cl\end{cases}$,

Bald darauf erhielt H. Wichelhaus [1]) beim Erhitzen von o-Ameisensäureäther mit Acetamid neben dem Methenyl-di-acetyldiamin eine Base CN_2H_4, die er Amidomethenylimid nannte, und die mit Salzsäure das Salz $CN_2H_4 \cdot 2HCL$ lieferte. Wichelhaus schreibt diesem Körper die Formel $HC\begin{cases}NH_2 \cdot HCl\\NH \cdot HCl\end{cases}$ zu und erklärt das Gautiersche Salz CH_5N_2Cl für das Ammonsalz der ihm zugrundeliegenden Säure CNH_2Cl, und die Base nur für ein Isomeres der von ihm selbst erhaltenen, da das Gautiersche Salz nur ein Mol HCl enthalte und beim Erhitzen in Ammonchlorid und Blausäure zerfalle, während seine Base zwei Mole Chlorwasserstoffsäure binde und keine derartigen Zerfallsprodukte liefere.

Nun stellte aber A. Pinner [2]) im Jahre 1883 aus salzsaurem Formimidoäther und absolut alkokolischem Ammoniak einen Körper her nach der Gleichung:

$$CH\begin{cases}NH\ HCl\\OC_2H_5\end{cases} + NH_3 = CH\begin{cases}NH\ HCl\\NH_2\end{cases} + C_2H_5OH$$

der mit dem Gautierschen Salz völlig übereinstimmte und nicht etwa zwei Moleküle HCL enthielt wie das Wichelhaussche

---

[1]) Ber. 3, 3 (1870).
[2]) Ber. 16, 1643 (1893).

Präparat. Da nun auch alle späteren Untersuchungen zeigten, daß die Amidine genannten Körper nur einsäurige Basen sind, so ist dem Wichelhausschen Präparat die Existenzfähigkeit abzusprechen.

Während Gautier vom Monochlorhydrat der Blausäure zum Formamidinchlorhydrat gelangte, erhielten L. Claisen und F. Matthews [1]) aus dem von ihnen gefundenen Cyanwasserstoffsesquichlorhydrat $2HCN \cdot 3HCl$ durch Einwirkung von Alkohol neben Chloräthyl, Ammonchlorid und Ameisenäther dasselbe von Gautier schon beschriebene salzsaure Formamidin.

In der Hoffnung, aus dem eben genannten Blausäuresesquichlorhydrat, dem Gattermann und Schnitzspan [2]) die Formel $NH = C(H) - NH \cdot HCl$ ($CHCl_2$) zuwiesen, durch Erhitzen mit Aminen Derivate des Triamidomethans herstellen zu können, sah sich F. B. Dains [3]) getäuscht, denn er erhielt bei seinen Versuchen immer ein Gemisch von Formamidin mit disubstituierten Formamidinen. Dains erklärt diese Bildungsweise folgendermaßen:

I. $HN : CH \cdot NH \cdot CHCl_2 \cdot HCl + R \cdot NH_2 = HN : CH \cdot NH \cdot CH : NR + 3HCl$.

Dieses Zwischenprodukt zu isolieren gelang ihm nicht, da dasselbe sofort mit einem zweiten Molekül des Amins weiterreagiert unter Bildung von je einem Molekül Formamidin und disubstituiertem Formamidin nach der Gleichung II:

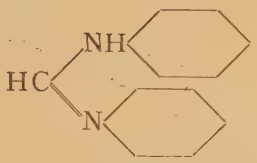
$$HN : CH \cdot NH \cdot CH : NR + 3HCl + RNH_2 = HC(NH_2)(NH \cdot HCl) + HC(NHR)(NR) \cdot HCl + HCl$$

[1]) Ber. 16, 309 (1883).

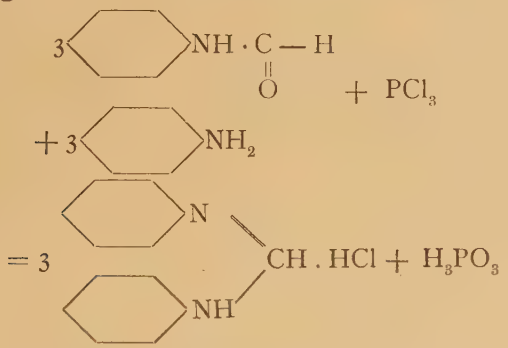
[2]) Ber. 31, 1770 (1898).

[3]) Ber. 35, 2497 (1902).

So stellte er u. a. aus dem Chlorid und Anilin das Diphenylformamidin



dar, denselben Körper, den schon Zwingenberger und Walther [1]) durch Einwirkung von Phosphortrichlorid auf Formanilin und Anilin erhalten hatten nach folgender Gleichung:

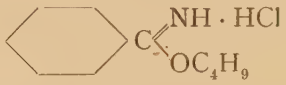


Auf interessante Weise gelangten A. Pinner und Fr. Klein [2]) von den Benzonitrilen zu den Benzamidinen. Sie leiteten in ein gekühltes Gemisch von gleichen Molekülen Benzonitril und Isobutylalkohol trockenen Chlorwasserstoff und erhielten das salzsaure Salz eines Amids:

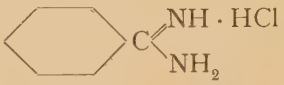
das in eine Reihe zu stellen ist, mit den nachher zu erwähnenden Amidchloriden Wallachs. Durch Aufbewahren

[1]) J. f. pr. Chemie 57, 224 (1898).
[2]) Ber. 10, 1891 (1877).

dieses Salzes über Natriumhydroxyd erreichte Pinner, daß ein Mol HCl aus der Base austrat und damit das salzsaure Salz des Benzimidoisobutyläthers:



erhalten wurde. Durch Behandeln desselben mit absolut alkoholischem Ammoniak gelangte er zu dem Benzimidoamid oder dem Benzamidin.



Der erste, der den Zusammenhang der Amidine mit den Säureamiden erkannte, war Wallach[1]). Es gelang ihm mit Hilfe von Phosphorpentachlorid den Sauerstoff der Säureamide durch zwei Atome Chlor zu ersetzen und so Körper zu gewinnen, die er Amidchloride[2]) nannte. Durch Einwirkung einer Ammoniakbase auf diese Amidchloride erhielt er nun zunächst durch Chlorwasserstoffentzug ein Imidchlorid, worauf der Austausch des Chloratoms in demselben durch einen Ammoniakrest erfolgte unter Bildung eines Amidinchlorhydrats. Der ganze Prozeß kann folgendermaßen dargestellt werden:

$$R \cdot C\begin{cases} O \\ NHR' \end{cases} + PCl_5 = R - C\begin{cases} Cl_2 \\ NHR' \end{cases} + POCl_3$$

Amidchlorid

$$R \cdot C\begin{cases} Cl_2 \\ ONR' \end{cases} + R''NH_2 = R - C\begin{cases} Cl \\ NR' \end{cases} + R''NH_2 \cdot HCl$$

Imidchlorid

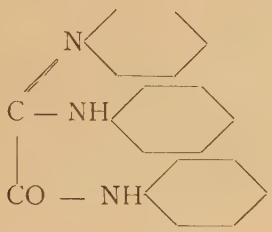
$$R \cdot C\begin{cases} Cl \\ NR' \end{cases} + R''NH_2 = R - C\begin{cases} NHR'' \\ NR' \end{cases} \cdot HCl$$

salzsaures Amidin.

[1]) Annalen 184, 121 (1877)

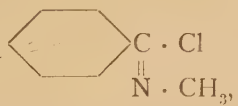
[2]) Nebenbei mag erwähnt sein, daß schon von Engler (Zeitschr. f.

Zur selben Zeit wie Wallach gelangte Klinger[1]) auf gleichem Wege zu einem Amidin. Durch Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf den Phenyloxaminsäureäthyläther, den er durch Erhitzen von Anilin mit Oxalsäureäthyläther darstellte, erhielt er den Phenylamidodichloressigsäureäthyläther, der beim Erwärmen unter Chlorwasserstoffabspaltung leicht in das Phenyloxamethanimidchlorid überging, das mit Anilin rasch unter Bildung von Diphenyloxamidin:



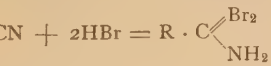
reagierte.

Auch H. v. Pechmann[2]) benützte diesen Weg zur Darstellung analoger Körper: Durch Erhitzen von Methylbenzamid mit Phosphorpentachlorid erhielt er das Methylbenzamidimidchlorid:



welches ihm wegen seiner großen Reaktionsfähigkeit Gelegenheit bot, leicht zu verschiedenen Amidinen zu gelangen.

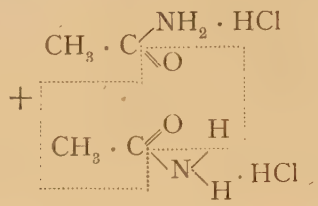
Chemie 1867, 506) und später von Henry (Boul. Soc. chim. (2) bemerkt worden ist, daß die Nitrile gierig zwei Moleküle Brom- oder Jodwasserstoff addieren, d. h. es bilden sich ebenfalls Amidchloride:



[1]) Annalen 184, 263 (1877).

[2]) Ber. 28, 2367 (1895).

Nachdem es Strecker[1]) gelungen war, durch bloßes Erhitzen von Acetamidchlorid das Acetdiamin zu erhalten nach der Gleichung:



$$= CH_3 \cdot C\begin{cases} NH_2 \\ NH \cdot HCl \end{cases} + CH_3COOH + HCl$$

und nachdem A. W. Hofmann[2]) durch Einwirkung von Phosphortrichlorid, das in diesem Falle nur wasserentziehend wirkt, auf ein Gemisch von Säureamiden und Aminen glatt zu Amidinen gelangt war, fragte sich Wallach[3]), ob und wie weit die Streckersche Reaktion verallgemeinert werden könne und wie sich substituierte Säureamide verhalten. Er leitete in geschmolzene, N-substituierte Säureamide einen trockenen Chlorwasserstoffstrom und erhielt nach kurzer Zeit die salzsauren Salze der entsprechenden Amidine. Er zog nun weiter den Schluß, daß, wenn die Gegenwart von trockenem Chlorwasserstoff genüge, um ein Amid umzuwandeln, dies vielleicht durch Erhitzen mit einem salzsauren Amin noch besser gehen werde. Er fand seine Erwägung durchaus bestätigt, denn die Reaktion verlief annähernd quantitativ der Gleichung:

$$R \cdot C\begin{cases} NHR' \\ O \end{cases} + R''NH_2 \cdot HCl = H_2O + R \cdot C\begin{cases} NHR' \\ NR'' \end{cases} \cdot HCl$$

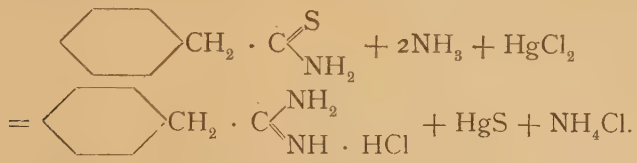
gemäß. Der interessante Zusammenhang der Amidine mit

[1]) Annalen 103, 325 (1857).

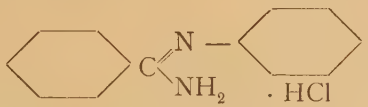
[2]) Zeitschrift für Chemie 1866, 161.

[3]) Ber. 15, 208 (1882).

den Säureamiden der von Wallach klargelegt wurde, ist bald darauf von Bernthsen[1]) auch auf Thiamide ausgedehnt worden. Denn durch sog. »Entschwefelung« des Phenylacetothiamids mittelst Ammoniak in Gegenwart von Sublimat gelangte er zum Phenylacetamimidin nach folgender Gleichung:

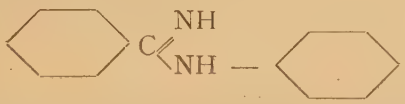


Derselbe Forscher[2]) konnte die Ansicht Wichelhaus'[3]), daß durch Einwirkung von Ammoniak auf Nitrile Amidine entstehen können, durch das Experiment bestätigen. Er erhielt nämlich durch Erhitzen von Benzylcyanid mit salzsaurem Anilin das salzsaure Benzenylmonophenylamidin.



(I)

Bernthsen gab dieser Formel den Vorzug, nachdem er sich zuerst für die tautomere



(II)

entschieden hatte, obwohl er aus der Bildungsweise des Körpers keinerlei Anhaltspunkt weder für (I) noch für (II) hatte. Auch v. Pechmann[4]) löste diese Frage in einer

[1]) Annalen 184, 335 (1877).
[2]) l. c.
[3]) Ber. 3, 4.
[4]) Ber. 28, 350.

Abhandlung über gemischte Amidine und Tautomerie nicht, er deutete aber an, daß die systematische Methylierung die Formel I wahrscheinlich mache, da das Amidin keine Isomerie zeige. Erst Lottermoser[1]), der, die Versuche Walther's[2]) erweiternd, unter anderem durch Einwirkung von Natrium auf Benzonitril und Anilin die Natriumverbindung desselben Benzenylphenylamidins, das schon von Bernthsen beschrieben ist, darstellte, vermochte sich für Formel I zu entscheiden. Denn durch Acetylierung des Amidins bekam er ein Produkt, das zwei Acetylreste enthielt. Da es aber durch gewöhnliches Kochen niemals gelingt, beide Wasserstoffatome einer Aminogruppe durch Acetyl zu ersetzen, so schloß er, daß auch keine Aminogruppe zugegen sein könne.

Nachdem den Höchster Farbwerken gelungen war, Phenylhydrazin in größeren Quantitäten herzustellen und der allgemeinen Verwendung zugänglich zu machen, sah sich A. Pinner[3]) veranlaßt, diese Base auf ihr Verhalten gegen die so sehr reaktionsfähigen Imidoäther zu untersuchen. Er hatte beobachtet, daß bei der Herstellung von disubstituierten Amidinen aus salzsaurem Imidoäther und primären Aminen die Reaktion in zwei aufeinanderfolgenden Phasen verläuft, daß nämlich zuerst der Austausch der labilen Imidogruppe durch den Aminrest stattfindet:

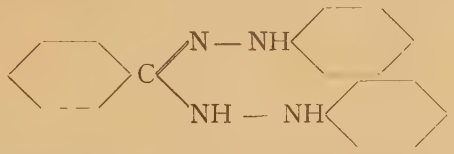
$$R \cdot C\begin{matrix}\diagup NH \\ \diagdown OC_2H_5\end{matrix} + R'NH_2 = R \cdot C\begin{matrix}\diagup NR' \\ \diagdown OC_2H_5\end{matrix} + NH_3,$$

worauf dann erst die Oxäthylgruppe durch ein einwertiges Aminradikal ersetzt wird:

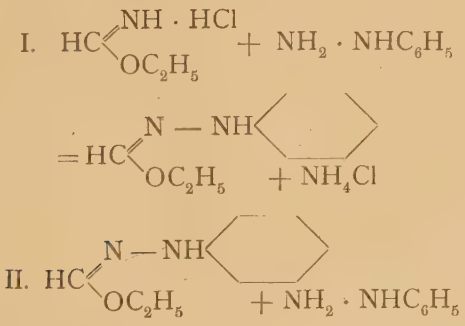
$$R \cdot C\begin{matrix}\diagup NR' \\ \diagdown OC_2H_5\end{matrix} + R'NH_2 = R \cdot C\begin{matrix}\diagup NR' \\ \diagdown NHR'\end{matrix} + C_2H_5OH$$

[1]) J. f. pr. Chemie 54, 113.
[2]) J. f. pr. Chemie 50, 92.
[3]) Ber. 17, 182 (1884).

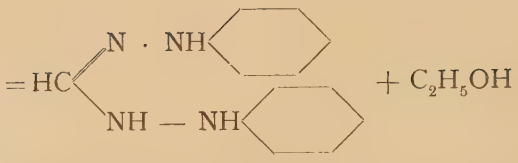
Pinner hoffte nun, daß das Phenylhydrazin, welches sich ja wie eine primäre Base verhält, ganz ähnlich mit den Imidoäthern reagieren werde. Seine Annahme wurde durch die Versuche bestätigt. Nachdem er längere Zeit eine alkoholische Lösung von Benzimidoäther mit Phenylhydrazin hatte zusammen stehen gelassen, beobachtete er einen dicken Niederschlag von Ammonchlorid. Die Imidogruppe war also durch den Hydrazinrest unter Bildung eines Izidoäthers verdrängt worden. Dieser Izidoäther wurde von ihm aber nicht isoliert, sondern er behandelte denselben noch längere Zeit mit der Base, bis das Reaktionsgemisch, das anfänglich farblos war, rote Farbe angenommen hatte. Aus ihm bekam er dann einen Körper, der sich als das erwartete Benzenyldiphenylazidin



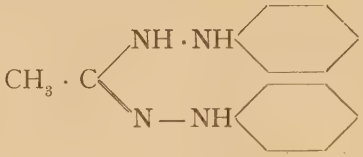
erwies. Auf ganz analoge Weise stellte er [1]) aus salzsaurem Formimidoäther und Phenylhydrazin das Methenyldiphenylazidin dar, dessen Bildung aus folgender Gleichung ersichtlich ist;



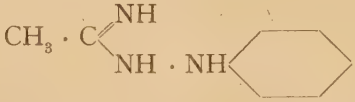
[1]) Ber. 17, 2003.



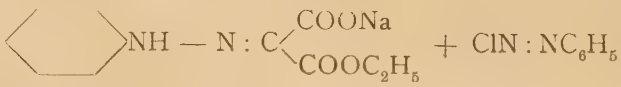
Pinner fand jedoch, daß die Reaktion nicht immer in derselben Weise verläuft. Denn er erhielt aus Acetimidoäther und Phenylhydrazin nicht etwa einen Körper von der Zusammensetzung:



sondern nur das Athenylphenylazidin:



Pinner ist damit zu einer Klasse von Amidinen gelangt, die er Hydrazidine nannte. Mit diesen Hydrazidinen stehen in engem Zusammenhang die von v. Pechmann[1]) Bamberger[2]) und W. Wislicenus[3]) zu gleicher Zeit gefundenen Formazylderivate, zu denen der erstere durch Einwirkung von äquimolekularen Mengen Diazobenzolchlorid auf das Natriumsalz des Mesoxalsäurehydrazons gelangte[4]):

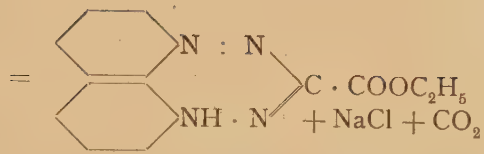


[1]) Ber. 25, 3177 (1892).

[2]) Ber. 25, 3202 (1892).

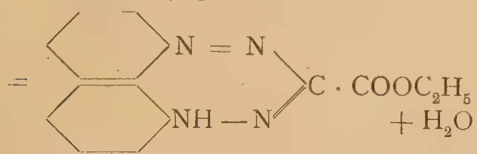
[3]) Ber. 25, 3448 (1892).

[4]) v. Pechmann (l. c.) bemerkte, daß Formazylwasserstoff entsteht, wenn Ameisenester und Phenylhydrazin zusammen erhitzt werden. Diese Bildungsweise wird von ihm so gedeutet, daß die zuerst sich bildende



während Bamberger denselben Körper erhielt, als er unter geeigneten Bedingungen Diazobenzol auf Azetessigäther einwirken ließ:

$$CH_3CO \cdot CH_2 \cdot COOC_2H_5$$
$$+ 2C_6H_5N : N \cdot OH$$



konnte W. Wislicenus eben denselben Formazylkarbonsäureester aus Diazobenzolchlorid und Oxalessigäther gewinnen nach der Gleichung:

$$\begin{array}{l} CO - CH_2 \\ | \qquad | \\ | \qquad COOC_2H_5 \\ COOC_2H_5 \end{array} + 2C_6H_5N : N \cdot OH$$

$$= \begin{array}{l} C_6H_5N = N \\ C_6H_5NH - N \end{array} \!\!>\! C \cdot COOC_2H_5 + \begin{array}{c} COOH \\ | \\ COOH \end{array} + C_2H_5OH + H_2O$$

Daß diese Azohydrazone oder Formazylverbindungen tatsächlich die nächsten Verwandten der Hydrazidine sind,

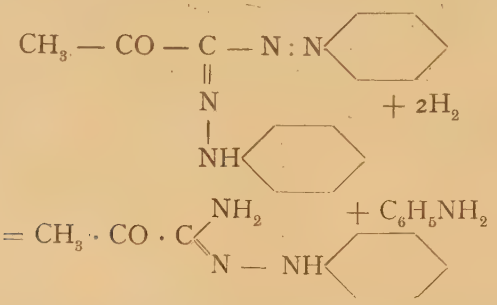
Formylverbindung mit einem zweiten Molekül Phenylhydrazin reagiert und das so gebildete Hydrazidin durch Oxydation in den Formazylwasserstoff übergehe etwa nach der Gleichung:

$$\begin{array}{l} C_6H_5NH \cdot NH \cdot CH \\ \qquad\qquad\qquad \| \\ \qquad\qquad\qquad O \\ + C_6H_5NH \cdot NH_2 \end{array} = \begin{array}{l} C_6H_5NH - NH \\ C_6H_5NH - N \end{array} \!\!>\! CH + H_2O$$

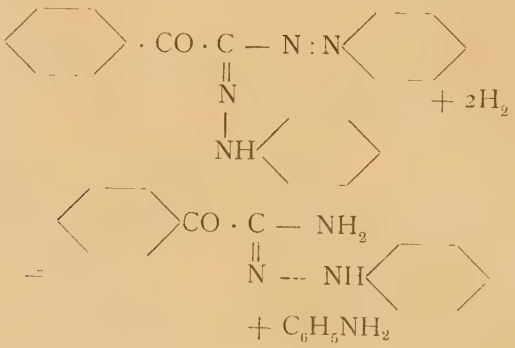
Formylphenylhydrazidin $+ O$

$$\begin{array}{l} C_6H_5NH - N \\ C_6H_5N : N \end{array} \!\!>\! CH + H_2O \text{ (Formazylwasserstoff)}$$

geht aus der leichten Überführbarkeit der Formazylverbindungen in die Hydrazidine durch Reduktion hervor. So hat z. B. Bamberger[1]) aus Formazylmethylketon durch Reduktion mit alkoholischem Schwefelammonium durch »normale« Azospaltung neben Anilin das Acetylamidrazon erzeugt:



und in analoger Weise aus dem Formylphenylketon das Benzoylamidrazon:

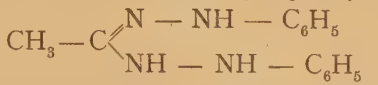


gewonnen.

H. Voswinkel[2]) gelangte auf analogem Wege zu Hydrazidinen und zwar stellte er dieselben Körper sowohl durch Reduktion von Formazylverbindungen, als auch

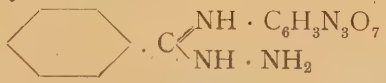
[1]) Ber. 26, 2783 (1893).
[2]) Ber. 36 (1903).

durch Einwirken von Phenylhydrazinen auf die entsprechenden Imidoäther dar. Zum Athenyldiphenylhydrazidin



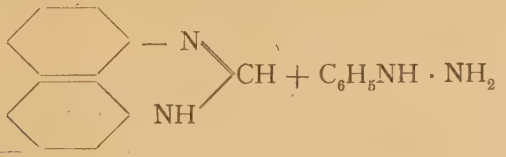
kam er sowohl durch Erhitzen von Phenylhydrazin mit salzsaurem Acetimidoäther, als auch durch Reduktion von Methylformazyl mit Schwefelammonium.

Zu den eigentlichen Hydrazidinen konnte A. Pinner erst etwa 10 Jahre nach seiner ersten Veröffentlichung kommen, als auch ihm das Hydrazinhydrat in größeren Mengen zur Verfügung stand. Es gelang ihm zwar nirgends durch Einwirkung von Hydrazinsulfat auf Imidoäther in alkalischer Lösung die freien Basen darzustellen, wohl aber schön kristallisierte Salze desselben, so z. B. das Pikrat des Benzenylhydrazidins



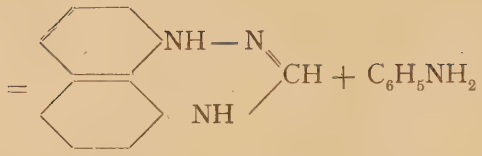
Denselben Weg, auf dem Pinner [1]) zu Hydrazidinen vom Typus

gekommen war, benützten Zwingenberger und Walther [2]) zur Darstellung der eigentlichen substituierten Hydrazidine: Sie erhitzten das schon früher erwähnte Diphenylformamidin mit überschüssigem Phenylhydrazin eine Stunde lang auf 100° und bekamen so das schwachgelbe Methenyldiphenylhydrazidin, das allerdings sehr wenig haltbar ist, nach der Gleichung:

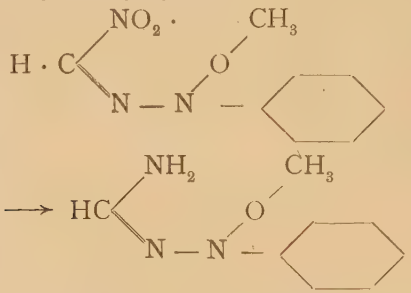


[1]) Ber. 17, 2003.

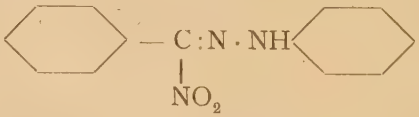
[2]) J. f. pr. Chemie 57, 223 (1898).



Daß Hydrazidine auch aus Nitroaldehydrazonen gewonnen werden können, zeigten E. Bamberger und O. Schmidt[1]) und später auch G. Ponzio[2]). Die beiden ersteren reduzierten den von ihnen dargestellten Nitroformaldehydrazon-N-methylester mit Zinnchlorür und erhielten auf diese Weise das Phenylmethylhydrazidin:



Ponzio fand, daß sich die am aliphatischen Kohlenstoffatom befindende Nitrogruppe in den Nitrohydrazonen der Arylnitroformaldehyde ganz analog verhalte wie in den Benzolderivaten die Nitrogruppe, die sich in O-Stellung zu einer anderen negativen Gruppe befindet. Während es ihm nicht gelingen wollte, die Nitrogruppe im Phenylhydrazon des Phenylnitroformaldehyds

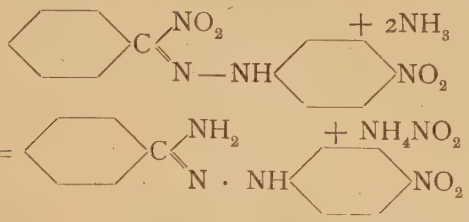


durch die Aminogruppe zu ersetzen, vollzog sich der Ersatz glatt beim o-Nitrophenylhydrazon des Phenyl-

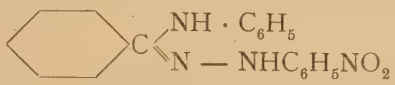
[1]) Ber. 34, 577 (1901).

[2]) Gazz. chim. 40. 1. 80 und 40. 1. 313 u. ff. (1910).

nitroformaldehyds, durch Erwärmen mit absolut alkoholischem Ammoniak:



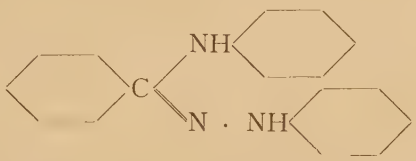
unter Bildung von Benzenyl-o-nitrophenylhydrazin. Das Benzenylphenyl-p-Nitrophenylhydrazidin



erhielt er auf analoge Weise durch Erhitzen von Anilin, in wenig Alkohol gelöst, mit dem p-Nitrophenylhydrazon des Phenylnitroformaldehyds.

v. Pechmann[1]), der, wie schon oben erwähnt, aus Imidchloriden und Aminen Amidine hergestellt hatte, benützte dieselben Imidchloride zur Gewinnung von Hydrazidinen.

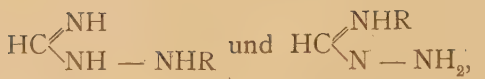
So erzeugte er aus Phenylhadrazin und Benzamidimidchlorid das Benzenylphenylanilamidin:



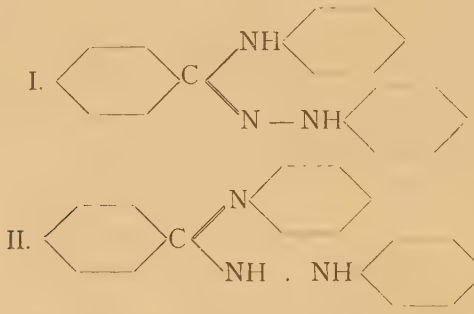
I

Daneben bekam er aber ein zweites kristallinisches Produkt von anderem Schmelzpunkt, dessen qualitative und quantitative Zusammensetzung ganz mit der des ersten Präparates übereinstimmte. Da nun die theoretische Möglichkeit vorhanden ist, daß die eigentlichen substituierten Hydrazidine in folgenden zwei Formen vorkommen können, nämlich

[1]) Ber. 28, 2373 (1895).

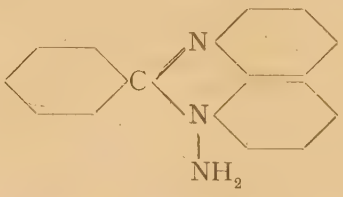


so hielt v. Pechmann seine beiden Körper nicht für Isomere, sondern für desmotrope Körper und stellte für sie die beiden Strukturformeln auf:



Doch wurde er in dieser seiner Ansicht etwas schwankend, als er aus Benzoylhydrazid und Anilin dieselben tautomeren Körper nicht zu erhalten vermochte.

Als später Busch und Ruppenthal[1]) die Pechmannschen Versuche wiederholten, fanden sie, daß die beiden Pechmannschen Körper nur im Verhältnis der andersartigen Strukturisomerie zueinander standen. Denn sie konnten nachweisen, daß die Verbindung, welcher v. Pechmann die Formel I zuschrieb, die Konstitution



besitzt, da der Körper imstande war, mit Leichtigkeit Hydrazone zu bilden. Dagegen bestätigten sie die von v. Pechmann dem Körper II zugedachte Formel und

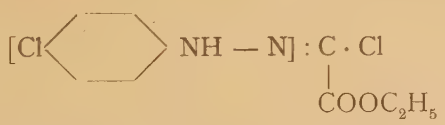
[1]) Ber. 43, 3003 (1910).

bemerkten, daß diese Substanz es ist, welche die von dem Forscher vermutete Tautomerie zeigt.

Ein neuer Weg, der mit besonderer Aussicht auf Erfolg und der breitesten Anwendung fähig zu einer großen Anzahl von Hydrazidinen führen kann, wurde von C. Bülow und Neber[1]), D. Bowack und A. Lapworth[2]) dadurch gebahnt, daß sie gezeigt haben, wie man auf einfache Weise vom Anilinazoacetessigester zu Verbindungen, dem Typus der Imidchloride angehörend, zu den von Bülow so benannten Hydrazonchloriden kommen kann.

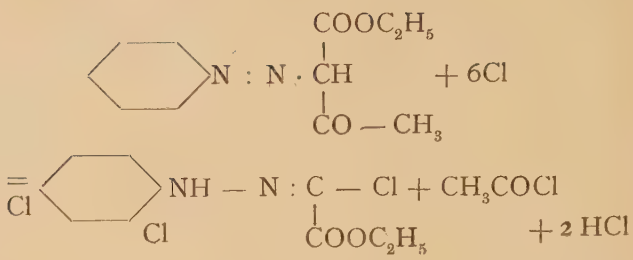
Während es bisher nur gelungen war, im Anilinazoacetessigester die Karbäthoxylgruppe aus dem Moleküle abzuscheiden, ist es diesen Forschern geglückt, unter bestimmten experimentellen Bedingungen mit Hilfe von Halogenen in erster Linie den Acetylrest aus dem Ester als Acetylchlorid abzulösen und durch Chlor oder Brom zu ersetzen.

Bowack und Lapworth fanden, daß alle Azoverbindungen des Acetessigesters durch Behandeln mit Chlor oder Brom in die Hydricinohaloide übergeführt werden. Nachdem es Bülow und seinem Mitarbeiter gelungen war durch Einwirkung von Sulfurylchlorid auf den Anilinazoacetessigester den (α-Chlor-α-[p-Chlorphenylhydrazon])-glyoxylsäureester



darzustellen, erhielten sie durch Chlorieren obigen Esters mit Chlorgas ausschließlich den (α-Chlor-a-[2-4dichlorphenylhydrazon])-glyoxylsäureester nach der Gleichung:

[1]) Ber. 45, 3738 (1912).
[2]) Proc. chem. Soc. 21, 257.



Es traten also noch, neben dem Ersatz der Acetylgruppe durch Chlor, durch Substitution zwei Chloratome in den Benzolkern ein. Ferner muß bei allen diesen Abspaltungen Verschiebung der Doppelbindung zum Methankohlenstoffatom hin stattgefunden haben, denn: Spalten nach Bülows Lehrsatz[1]) gemischte Azokörper aus ihrem aliphatischen Rest eine der beiden sauren Gruppen ab, so gehen sie in die entsprechenden Hydrazone über.

Daß in der Tat zwei Chloratome und zwar an die Stellen 2 und 4 getreten sind, bewiesen Bülow und Neber, indem sie vom 2—4 Dichloranilin ausgehend durch Diazotierung, Kuppelung mit Acetessigester und Aufspaltung zum selben Hydrazonchlorid gelangten, das durch Chlorieren von Anilinazoacetessigester erhalten wurde. Damit war sichergestellt, daß das dritte Chloratom des Chlorides nur im aliphatischen Rest und zwar einzig und allein an dem Methankohlenstoff sich befinden konnte.

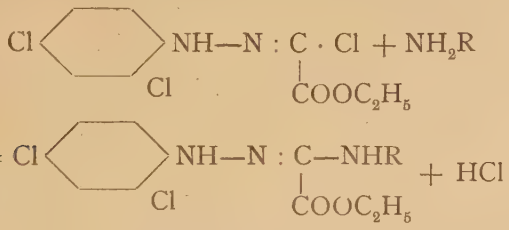
Nachdem D. Bowack und A. Lapworth durch Einwirkung von wässerigem Ammoniak auf einige Hydrazonchloride und -bromide die entsprechenden Hydrazidine erhalten hatte und auch Bülow und Neber bei ihren Chloriden die leichte Ersetzbarkeit des nichtaromatischen Chloratoms durch Ammoniak festgestellt hatten, war es die Aufgabe der vorliegenden Arbeit zunächst zu unter-

[1]) Bülow und Schlesinger, Ber. 32, 2883 (1899). Bülow und Hailer, Ber. 35, 918 (1902).

suchen, wie sich denn nun eigentlich die primären und sekundären Amine der aliphatischen und aromatischen Reihe zu dem (α-Chlor-α-(2—4 dichlorphenylhydrazon]) glyoxylsäureester verhalten.

Verhalten des Hydrazonchlorids gegen aliphatische Amine.

Bei allen den diesbezüglichen Umsetzungen wurden im allgemeinen folgende Bedingungen eingehalten: Zu der schwach angewärmten alkoholischen Lösung des Hydrazonchlorids ließ man gewöhnlich die eineinhalbfache bis doppelte berechnete Menge des Amins zufließen und erwärmte das Reaktionsgemisch mehr oder weniger lang auf dem Wasserbade, wie es gerade die Natur des angewandten Amins verlangte. Die Umsetzung erfolgte in allen untersuchten Fällen im Sinne der Gleichung:



Da die primären aliphatischen Amine bedeutend stärkere Basen als Ammoniak sind, fand ich nach einer langen Reihe vorbereitender Versuche, daß sich der Ersatz des Chloratoms durch den Aminrest unter bestimmten Bedingungen leicht vollzieht. Beim Zugeben der Amine zu der fast farblosen Lösung des Esters trat in den meisten Fällen sofort oder wenigstens nach kurzem Stehen ein Farbenumschlag des Gemisches der reagierenden Körper nach gelb bis rot ein. Doch konnte leicht bemerkt werden, daß die Amine mit wachsender Kohlenstoffkette an Reak-

tionsfähigkeit einbüßten. Die mit diesen Aminen erhaltenen Hydrazidine waren ausnahmslos schwer zu reinigen. Dies hat seinen Grund wahrscheinlich darin, daß diese Körper insgesamt ausgeprägt basischen Charakter haben und daher mit Salzsäure ziemlich leicht farblose Salze bilden. Da bei obiger Reaktion aber Salzsäure frei wird, so ist eine Verunreinigung der Basen mit ihren salzsauren Salzen leicht denkbar. Der wichtigere Grund erscheint jedoch der zu sein, daß es bei der Umsetzung nicht immer nur bei dem Ersatz des Chloratoms bleibt, sondern daß durch die angewandten starken Basen die Karbäthoxylgruppe verseift und in das entsprechende Säureamid übergeführt wird. Daß dies sowohl mit Ammoniak als auch mit Hydrazin möglich ist, haben Bülow und Bowack gezeigt. So wurde denn auch bei der Darstellung des [α-Methylamin-α-(2 –4 dichlorphenylhydrazon)]glyoxylsäureesters in allen Fällen beobachtet, daß derselbe schon nach kurzem Erhitzen mit wenig alkoholischem Methylamin zu einem schmierigen Produkt zersetzt wurde.

Die von mir auf diesem Wege hergestellten Präparate besitzen goldgelbe bis orangerote Farbe und kristallisieren entweder in Form von derben rhombischen Platten oder feinen Nädelchen. In kalter konzentrierter Schwefelsäure sind sie mit gelber Farbe leicht löslich, können jedoch aus der mit Wasser verdünnten Lösung erst durch Soda wieder unzersetzt ausgefällt werden. Eine Ausnahme macht der [α-Benzylamin-α-(2—4 dichlorphenylhydrazon)]glyoxylsäureester, dessen basische Eigenschaften durch die Gegenwart des Phenylrestes in Benzylamin immerhin so geschwächt sind, daß er aus seiner konzentriert schwefelsauren Lösung bereits beim Verdünnen mit Wasser unverändert wieder ausgefällt wird.

Die schwefelsaure Lösung keines dieser Hydrazone zeigt wegen der Besetzung der p- und o-Stellung im Phenyl-

kern des Hydrazonrestes die charakteristische Bülowsche Reaktion, denn ein Tropfen Kaliumbichromat- oder Eisenchloridlösung verursacht nur eine schmutziggrüne oder braune Farbe. Verdünnt man die saure Lösung der Körper mit Wasser und gibt einen Tropfen Kaliumnitrit hinzu, so wird in allen Fällen eine milchige Trübung erhalten, die noch untersucht werden soll und wohl von einem Nitrosokörper herrührt. Alle dargestellten Präparate sind in Benzol, Äther, Chloroform und Aceton außerordentlich leicht löslich, nicht ebensogut in Eisessig und Alkohol. In den Schmelzpunkten ist eine gewisse Regelmäßigkeit zu erblicken, indem diese bis zum (α-Propylamin-α-[2—4 dichlorphenylhydrazon]) glyoxylsäureester steigen und dann wieder fallen:

(α-Methylamin-α- [2—4 dichlorphenylhydrazon]) glyoxylsäureester schmilzt bei . . 90°
(α-Äthylamin-α- [2—4 dichlorphenylhydrazon]) glyoxylsäureester schmilzt bei . . 95°
(α-Propylamin-α- [2—4 dichlorphenylhydrazon]) glyoxylsäureester schmilzt bei . . 102°
(α-nButylamin-α- [2—4 dichlorphenylhydrazon]) glyoxylsäureester schmilzt bei . . 89°
(α-isoButylamin-α- [2—4 dichlorphenylhydrazon]) glyoxylsäureester schmilzt bei . . 68,5°
(α-isoAmylamin-α- [2—4 dichlorphenylhydrazon]) glyoxylsäureester schmilzt bei . . 65°
(α-Benzylamin-α- [2—4 dichlorphenylhydrazon]) glyoxylsäureester schmilzt bei . . 89°

Kondensation des Hydrazonchlorids mit aromatischen Aminen.

Während die aliphatischen Amine, wie schon oben gesagt, stärkere Basen als Ammoniak bilden und

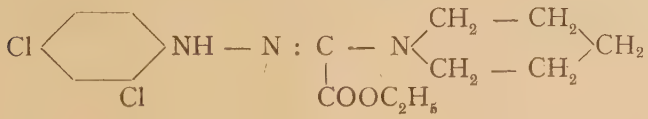
aus der Luft Kohlensäure absorbieren, sind die aromatischen Amine, die ja unter dem Einfluß des negativen Charakters der Phenylgruppe stehen, bekanntlich so schwache Basen, daß sie rotes Lackmuspapier nicht mehr zu bläuen imstande sind. Um so interessanter war die Untersuchung, wie sie sich dem Hydrazonchlorid gegenüber verhalten werden. Selbst nach längerem Stehen eines derartigen Reaktionsgemisches bei Zimmertemperatur trat keine Umsetzung ein, was ja leicht an der unveränderten Farblosigkeit der Lösung zu sehen war. Hier tritt im Gegensatz zur Darstellung der Hydrazidine mit Hilfe von aliphatischen Aminen erst nach längerem Kochen der Hydrazonchloridlösung mit einer derartigen Base der erwünschte Ersatz des Chlors durch den Aminrest ein. Doch lieferte diese Methode wegen Schmierenbildung immer nur recht schlechte Ausbeuten, weil durch das lange Kochen die Estergruppe des gebildeten Hydrazidins vielleicht ebenfalls durch die Base verseift wurde. Weit günstigere Resultate erhielt ich auf folgendem Wege: Das Hydrazonchlorid wurde ohne jedes Verdünnungsmittel mit überschüssiger Base ($1^1/_2$—2 Mol) so lange erhitzt, bis die geschmolzene Reaktionsmasse zu sieden begann. Um die eingeleitete Reaktion zu mäßigen, mußte dann sofort die Wärmezufuhr abgestellt werden, da bei der sich abspielenexothermen Reaktion so viel Wärme in Freiheit gesetzt wurde, daß dadurch die Masse einige Minuten lang in selbständigem Sieden erhalten werden konnte. Dabei traten immer dicke Nebel auf, die meistens von der abdestillierenden Base herrührten. Das erkaltete schmierige, immer dunkelbraun gefärbte Produkt wurde in den meisten Fällen mit verdünnter wässeriger oder schwach alkoholischer Salzsäure gewaschen (zur Entfernung der noch vorhandenen freien Base) und dann seiner Löslichkeit entsprechend auf verschiedene Weise gereinigt. Im Gegensatz zu den Hydra-

zidinen der aliphatisch-aromatischen Reihe bilden diese Substanzen keine salzsauren Salze, und können daher aus ihrer konzentriert schwefelsauren, gelbgefärbten Lösung mit Wasser leicht ausgefällt werden. Auch diese Hydrazidine besitzen gelbe bis orangerote Farbe und kristallisieren meist in Form wohlausgebildeter, oft prächtig seidenglänzender Nädelchen, die in Alkohol und Eisessig bedeutend schwerer löslich sind als in Chloroform, Benzol oder Ligroin.

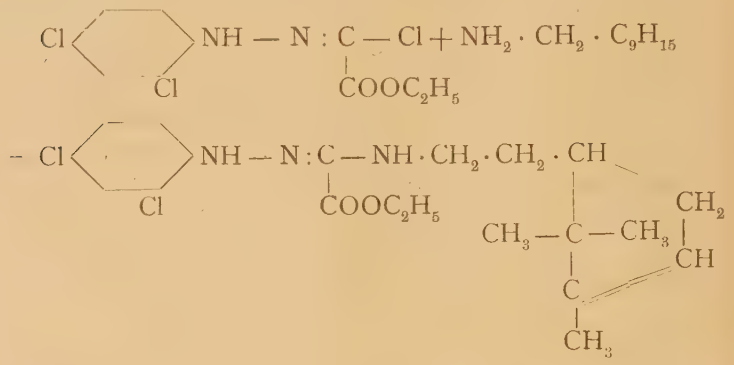
Die Schmelzpunkte dieser Reihe liegen meistens höher als die der aliphatischen:

(α-Anilin-α- [2—4 dichlorphenylhydrazon]) glyoxylsäureester schmilzt bei . . . . . 90°
(α-p-Toluidin-α- [2—4 dichlorphenylhydrazon]) glyoxylsäureester schmilzt bei . . . . 106°
(α-o-Toluidin-α- [2—4 dichlorphenylhydrazon]) glyoxylsäureester schmilzt bei . . . . 130°
(α-p-Anisidin-α- [2—4 dichlorphenylhydrazon]) glyoxylsäureester schmilzt bei . . . . 158°
(α-p-Phenetidin-α- [2—4 dichlorphenylhydrazon glyoxylsäureester schmilzt bei . . . . 163°
(α-α-Naphtylamin-α- [2—4 dichlorphenylhydrazon]) glyoxylsäureester schmilzt bei . . 130°
(α-β-Naphtylamin-α- [2—4 dichlorphenylhydrazon]) glyoxylsäureester schmilzt bei . . 161°

Mit sekundären aromatischen Aminbasen setzte sich das Chlorid trotz mannigfach veränderten Versuchen nicht um. Dagegen erhielt ich mit dem sekundären heterocyklischen Amin, dem Piperidin, ein sehr schönes, farbloses nadelförmiges Präparat vom Schmelzpunkt 124°, dem diese Struktur zukommt:



Mit dem stark basischen α-Kamphylamin der Terpenreihe und Hydrazonchlorid wurde ein derbnadeliges, wieder orangerotes, bei 111° schmelzendes Kondensationsprodukt erhalten, dessen Bildung der Gleichung:

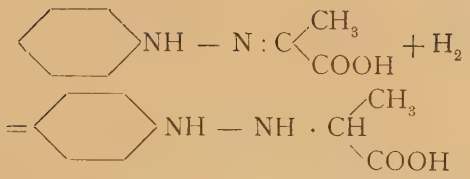


gemäß erfolgt.

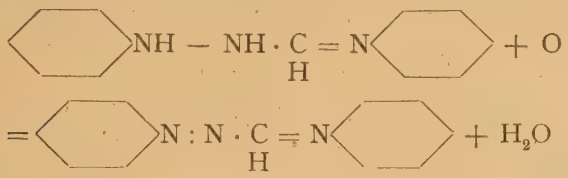
Spaltungen des (α-o-Toluidin-α- [2 – 4 dichlorphenylhydrazon]) glyoxylsäureesters.

Nach Beendigung der Untersuchungen über die obigen Körper boten die Aufspaltungen der neuen Hydrazidine ein weiteres und wichtiges Ziel der vorliegenden Arbeit, da genauere Angaben über Spaltungsmöglichkeiten und ihre Produkte derartiger Substanzen noch nicht existieren. Neben einigen Reduktionen der Phenylhydrazone, wie sie u. a. auch von F. Fischer und Friedrich Jourdan[1]), ferner von Tafel angestellt worden sind, die durch Reduktion der weit einfacher gebauten Phenylhydrazonbrenztraubensäure mit Natriumamalgam die Phenylhydrazidinpropionsäure (daneben aber auch etwas Anilin) erhielten nach der Gleichung:

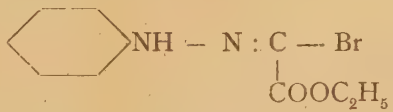
[1]) Ber. 16, 2241 (1883).



und neben einigen Oxydationen der Hydrazidine, von denen u. a. eine von Busch und Dietz[1]) ausgeführt worden ist, die durch Oxydation von Methenyldiphenylhydrazidin, zu dem sie durch Kondensation von Formylphenylhydrazin mit Anilin gelangen konnten, mit Quecksilberoxyd in Benzollösung das Benzolazomethananil erhielten nach der Gleichung:



haben nur Bowack und Lapworth[2]) ein Weniges, Unzulängliches über derartige Spaltungen berichtet. Diese zersetzten den Phenylhydrizinobrommethylenkarbonsäureester



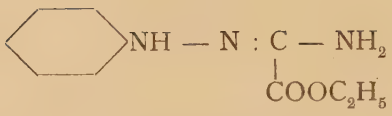
mit heißer alkoholischer Salzsäure und konnten unter den Zerfallprodukten beträchtliche Mengen Phenylhydrazin nachweisen. Sie nahmen an, daß Formylphenylhydrazin intermediär als erstes Spaltungsprodukt auftrete.

Ferner konnten sie bei der Behandlung von Phenylhydrizinaminomethylenkarbonsäureäthylester

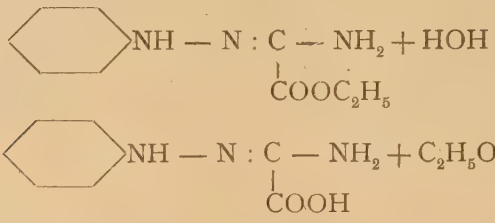
---

[1]) J. f. pr. Chemie 91, 325—29.

[2]) Chem. soc. vol. 87, 1859 (1905).



mit alkoholischer Pottasche neben Oxalsäure den Geruch von Ammoniak und Anilin wahrnehmen. Und endlich gelang es ihnen, eben denselben Ester beim Zusammenreiben mit 50%iger Kalilauge zu verseifen und nach dem Ansäuern eine Säure zu erhalten der Gleichung:



gemäß. Beim Erwärmen auf ihren Schmelzpunkt trat Zersetzung unter Bildung von Ammoniak und Kohlensäure ein.

Auch von Bülow und Neber [1]) ist eine Reduktionsspaltung geliefert worden: Durch Reduktion des [α-Chlor-α-(2—4 dichlorphenylhydrazon)] glyoxylsäureesters mit Zink und Salzsäure in alkoholischer Lösung gewannen sie das (2—4 Dichloranilin, welches sie in Form seines Acetylierungsproduktes bestimmten.

Bei den nun folgenden, von mir ausgeführten Spaltungen wurde als zu verallgemeinerndes Beispiel ausschließlich der [α-o-Toluidin-α-(2—4 dichlorphenylhydrazon)] glyoxylsäureester angewandt, da dieser das am besten zu gewinnende und zu reinigende Hydrazidin darstellte.

Zunächst wurde der Ester auf seine Beständigkeit gegen kochendes Wasser geprüft. Nach 160stündigem Sieden mit viel Wasser hatte er sich wohl etwas

[1]) Ber. 45, 3, 3733.

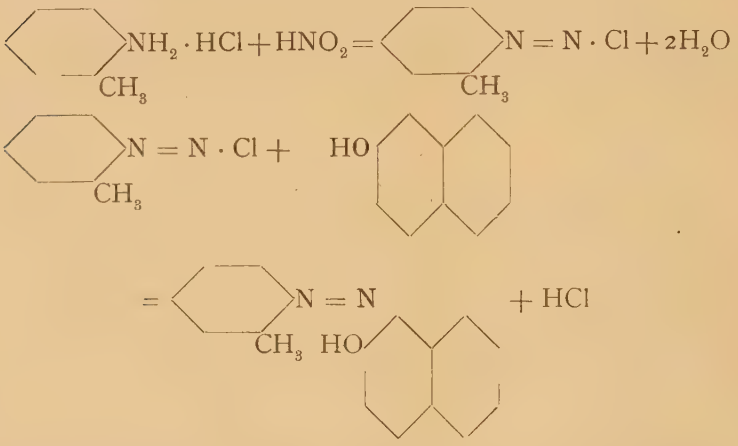
gebräunt, erwies sich aber nach dem Umkristallisieren als völlig unzersetzt, woraus die außerordentliche Beständigkeit desselben gegen diese Behandlung zu ersehen ist.

Gegen Chlor dagegen zeigte sich das Hydrazidin derart empfindlich, daß es selbst in völlig trockenem Zustande bei der Berührung mit verdünntem Chlorgas sofort zu einer schwarzen Schmiere zusammensinterte. Wurden die Versuche in chlorhaltigem Eisessig, Alkohol oder Chloroform ausgeführt, so fand, trotz der angewandten niederen Temperatur (—10°) sehr rasche weitgehende Zerstörung des Estermoleküls unter Abscheidung von Stickstoff statt, so daß es zunächst nicht der Mühe wert schien, die Sache näher zu untersuchen, da wichtigere Aufgaben zu lösen waren.

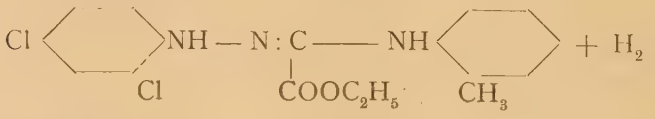
Aufspaltung des Esters durch Reduktion.

Nach vielen vergeblichen Versuchen, das Hydrazidin mit Zinnchlorür und Salzsäure oder anderswie zu reduzieren, führte endlich die Reduktion mit Hilfe von Zinkstaub in Eisessiglösung zu vollem Erfolge. Zu der heißen gelben Lösung des Esters in Eisessig wurde in kleinen Dosen Zinkstaub geschüttet, bis etwa nach einer Stunde die Lösung so gut wie völlig entfärbt war. Extrahierte man zuerst die Reduktionsprodukte mit Äther, so erhielt man beim darauffolgenden Destillieren mit Wasserdampf zweierlei Produkte nebeneinander: das eine ist ein Öl, das andere ist fest und bildet farblose Nädelchen. Die Trennung derselben war daher, wenn auch verlustreich, auf mechanischem Wege möglich. Nach öfterem Umkristallisieren des festen Produktes besaß dasselbe eine rein weiße Farbe und schmolz bei 62,5°—63°. Die Analysenresultate, sowie seine chemischen Eigenschalten, bewiesen seine Identität mit dem schon bekannt gewordenen bei 63° schmel-

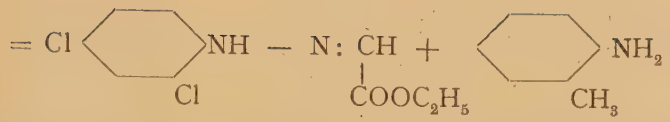
zenden 2—4 Dichloranilin. In dem öligen Anteil der Reduktionsprodukte ließ sich schon durch den Geruch das Vorhandensein von o-Toluidin vermuten. Es konnte in der Tat leicht diazotiert und in alkalischer Lösung mit β-Naphthol gekuppelt werden, wobei ein intensiv roter Farbstoff erhalten wurde, der sich nach mühseligem Reinigen durch oft wiederholtes Umkristallisieren identisch mit dem von Wimmer und R. Fischer[1]) dargestellten (o-Toluidin-azo)-β-Naphtol erwies. Es schmilzt bei 129°—130° und seine Bildungsweise ist folgende:



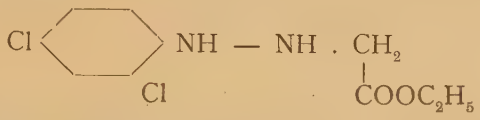
Da die Spaltungsprodukte bei dieser reduktiven Aufspaltung 2—4 Dichloranilin und a-Toluidin sind, so darf man annehmen, daß der Erster zunächst unter Abspaltung von o-Toluidin in den 2—4 Dichlorphenylhydrazonglyoxylsäureester übergeht:



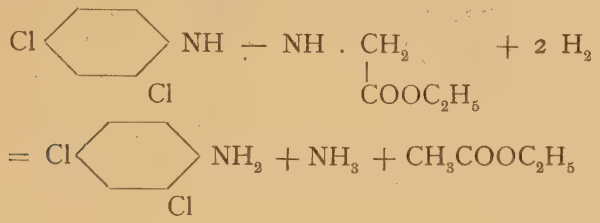
1) Ber. 20, 1580.



der dann weiter analog dem oben angegebenen Fischerschen Körper zu 2—4 Dichlorphenylhydrazinessigsäurester reduziert wird:



um endlich vollends unter dem Einfluß des Wasserstoffs in statu nascente in Dichloranilin, Ammoniak und Essigester gespalten zu werden:



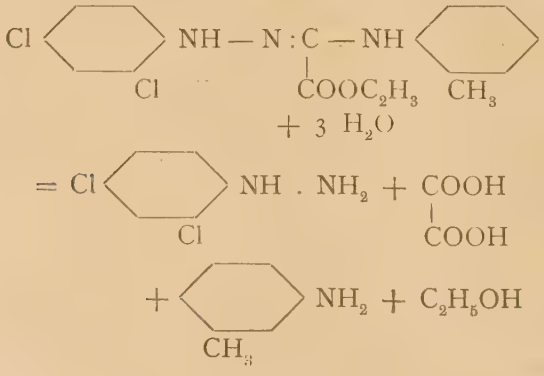
Aufspaltung des [α-o-Toluidin-α-(2—4 dichlorphenylhydrazon)] glyoxylsäureesters durch Salzsäure.

Noch schöner als die eben beschriebene Zersetzung verlief die Spaltung des Körpers mit 14% iger Salzsäure. Kochte man ihn damit, so ging fast die gesamte Substanz im Laufe von durchschnittlich zwei Stunden unter Zersetzung in Lösung, die dabei allmählich orangerote Farbe angenommen hatte. Aus ihr schieden sich beim Erkalten sehr viele feine, fast farblose Nädelchen ab, die sich außerordentlich leicht in Wasser löslich zeigten. Trennt man sie nun von der braunroten Mutterlauge, löst sie in Wasser und gibt einige Tropfen Sodalösung hinzu, so fällt eine Base als

voluminöser farbloser Niederschlag aus. Löst man ihn öfters in viel Wasser um, so zeigt die gereinigte Substanz schneeweiße Farbe und schmilzt bei 89°—90°. Da die Analysenresultate auf die Bruttoformel $C_6H_6N_2Cl_2$ hinwiesen und die Substanz sowohl reduzierende Eigenschaften besitzt als auch mit Aldehyden und Ketonen Kondensationsprodukte liefert, so konnte das Präparat in Hinsicht auf Bildung und Zusammensetzung nur 2—4 Dichlorphenylhydrazin sein.

Das Filtrat des oben erhaltenen salzsauren Salzes des Hydrazins wurde zur Weiteruntersuchung in zwei Teile geteilt, wobei sich in dem einen durch Eindampfen und Zusatz von viel konzentrierter Salzsäure leicht salzsaures o-Toluidin in großen groben Kristallen gewinnen ließ, das ebenso weiterverarbeitet wurde wie oben, während in der anderen Hälfte nach der Neutralisation in essigsaurer Lösung Oxalsäure in Form ihres Calciumsalzes nachgewiesen werden konnte. Allerdings wurde es bei allen Versuchen immer nur in so geringen Mengen gefunden, daß zunächst auf eine Isolierung der Säure selbst verzichtet worden ist.

Die ganze hier beschriebene und bis in alle Einzelheiten durchgeführte Spaltung beruht also ausschließlich auf einer Addition von Wasser nach der Gleichung:



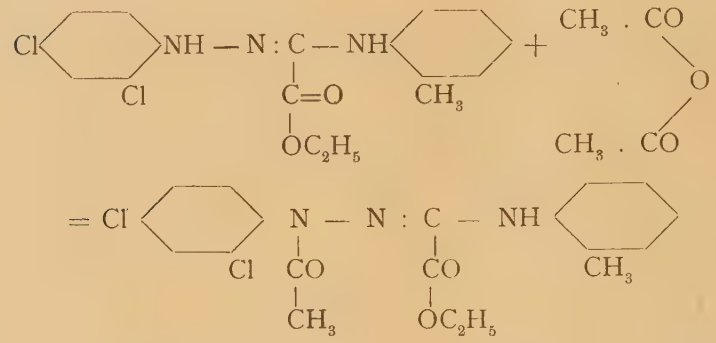
Die Säure übt nur eine katalytische Wirkung aus und dasselbe Resultat müßte mit reinem Wasser zu erhalten sein, wenn auch in außerordentlich viel längerer Zeit.

Einwirkung von Essigsäureanhydrid, Ammoniak und Hydrazinhydrat auf den Ester.

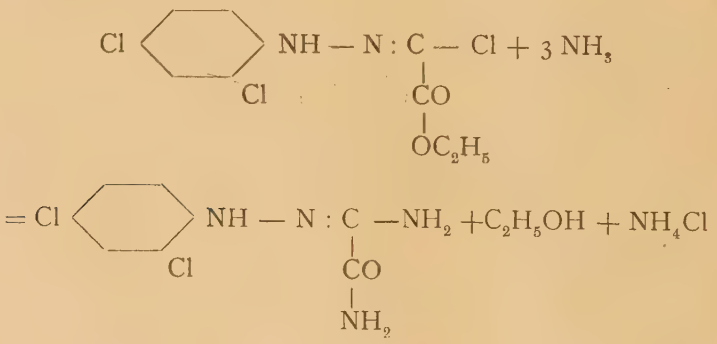
Nachdem es nun gelungen war, das Molekül in die theoretisch möglichen Spaltstücke zu zerlegen, ging ich daran, den Ester mit milder wirkenden Reagenzien zu behandeln, um, ohne dem Hydrazin zu schaden, zu Körpern zu gelangen, deren Bildung teils auf der Ersetzbarkeit des Wasserstoffatoms einer Imidogruppe, teils auf der Verdrängung der Äthoxylgruppe im Ester durch basische Reste beruhen sollte.

Nach anfänglich vergeblichen Versuchen, das Hydrazidin zu acetylieren, gelang es schließlich, leicht größere Mengen eines Monoacetylierungsproduktes des Esters zu erhalten. Bei längerem Erhitzen des Hydrazidins mit Essigsäureanhydrid wurde dasselbe vollständig zerstört, denn es waren nur übelriechende, schwarzbraune Schmieren zu erhalten. Wurde dagegen nur 15 Minuten lang am Rückflußkühler gerade bis zum Sieden erhitzt und das Reaktionsgemisch rasch auf dem Wasserbade eingeengt, so konnte aus der zurückbleibenden, spröden und dunkelbraunen Masse nach sehr oftem Umkristallisieren ein farbloses Produkt vom Schmelzpunkt 115° gewonnen werden. Die Analyse ergab die Bruttoformel $C_{19}H_{19}O_3N_3Cl_2$, woraus zu schließen war, daß nur e i n e Acetylgruppe in das Molekül eingetreten war und zwar mit aller Wahrscheinlichkeit in die Imidogruppe des Phenylhydrazinrestes, da die Acidylanilide nur schwierigst einen zweiten Säurerest aufnehmen, der dann immer nur sehr locker gebunden ist.

Damit und durch das Verhalten der Hydrazidine gegen Nitrit ist das Vorhandensein der -NH-gruppe in Moleküle erwiesen. Die Bildung des Acetylierungsproduktes erfolgt gemäß der Gleichung:

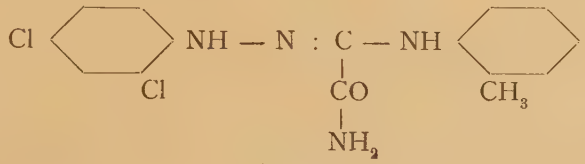


Bei der Einwirkung von Ammoniak auf den Ester verfuhr ich nach der Methode von Bülow und Neber[1]), die mit Hilfe von absolut alkoholischem Ammoniak vom [α-Chlor-α-(2—4 Dichlorphenylhydrazon)]glyoxylsäureester zum [α-Amino-α-(2—4 dichlorphenylhydrazon)] glyoxylsäureamid gelangten nach der Gleichung:



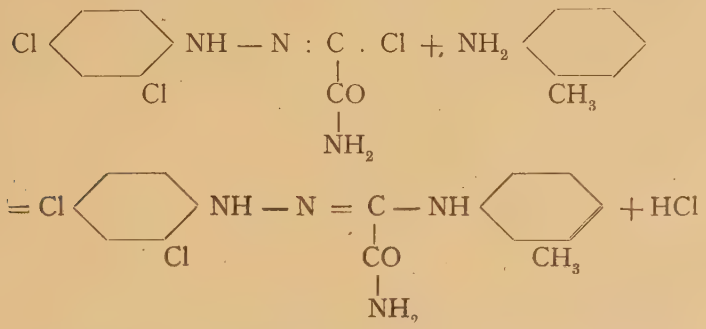
1) Ber. 46, 2032 (1913).

Auf analoge Weise gelang es auch, in meinem Präparat die Äthoxylgruppe durch die Aminogruppe zu ersetzen und das [α-o-Toluidin-α-(2—4 Dichlorphenylhydrazon)] glyoxylsäureamid



zu erhalten, das bei 152° schmilzt und farblose Nadeln bildet.

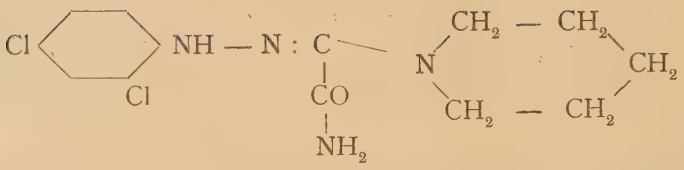
Zur absoluten Identifizierung wurde dasselbe Amid auch auf anderem Wege erhalten, nämlich durch Kondensation des von Bülow und Neber[1]) hergestellten und bei 232° schmelzenden [α-Chlor-α-(2—4 Dichlorphenylhydrazon)] glyoxylsäureamids mit o-Toluidin nach der Gleichung:



Dieser gesicherte Befund beweist das Vorhandensein der Karbäthoxylgruppe im Molekül.

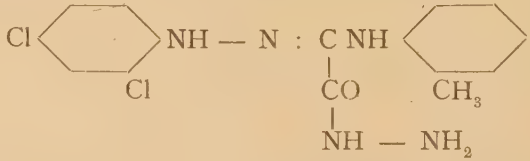
Das Bülowsche Amid vom Schmelzpunkt 232° wurde im Anschluß an den eben beschriebenen Versuch auch mit Piperidin kondensiert und so das bei 172° schmelzende, in schwach gelblichen Nadeln kristallisierende [α-Piperidin-α-(2—4 dichlorphenylhydrazon)] glyoxylsäureamid

1) l. c. S. 2040.



gewonnen. Versuche, mit demselben Amid und α-Kamphylamin einen analogen Körper herzustellen, mußten nach mehrwöchentlichen Mißerfolgen aufgegeben werden, da neben der schmierigen Reaktionsmasse nur geringe Mengen zweier bei 237° und 110° schmelzender Präparate isoliert werden konnten, von denen das bei 237° schmelzende in Form prächtig glänzender farbloser Blättchen, das andere in farblosen Nadeln kristallisierte. Ihre Untersuchung erfolgt später in besonderer Arbeit.

Der Ersatz der Äthoxylgruppe des Esters vollzog sich auch durch den Hydrazinrest sehr leicht, wobei ein dem Bülowschen [α-Amino-α-(2—4 dichlorphenylhydrazon)] glyoxylsäurehydrazid [1]) ähnliches Präparat erhalten werden konnte, das [α-Toluidin-α-(2—4 dichlorphenylhydrazon)] glyoxylsäurehydrazid



in Form farbloser Prismen vom Schmelzpunkt 145°.

Verseifung des Esters und völlige Abspaltung der Karbäthoxylgruppe.

Durch Kochen des schon an früherer Stelle beschriebenen

1) Ber. 46, 2034.

Formazylkarbonsäureäthylesters mit 12%iger Natronlauge in alkoholischer Lösung gelangte v. Pechmann[1]) zur Korbonsäure, nach der Gleichung:

$$\begin{matrix} C_6H_5\ N : N \\ C_6H_5\ NH - N \end{matrix} \diagdown\!\!\diagup C\ .\ COO\ C_2H_5 + HOH$$

$$= \begin{matrix} C_6H_5\ N : N \\ C_6H_5\ NH - N \end{matrix} \diagdown\!\!\diagup C.\ COOH + C_2H_5OH$$

Diese freie Karbonsäure ist beim Erwärmen sehr unbeständig, da sie leicht alle Kohlensäure abzuspalten und in den Formazylwasserstoff

$$\begin{matrix} C_6H_5 - N : N \\ C_6H_5\ NH - N \end{matrix} \diagdown\!\!\diagup CH$$

überzugehen imstande ist.

Ganz ähnlich liegt der Fall beim [α-o-Toluidin-α-(2—4-dichlorphenylhydrazon)] glyoxylsäureester. Zwar konnte ich aus ihm nach dem Verseifen mit Natronlauge nicht die freie Säure gewinnen, da das Natriumsalz derselben sehr unbeständig war und sich an der Luft rasch zersetzte unter Schwarzbraunfärbung.

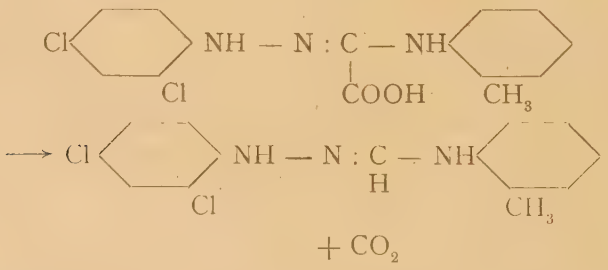
Leicht dagegen gelang es bei der Verseifung mit Hilfe von 20% iger Kalilauge. Denn schon nach kurzem Erhitzen des Esters mit dieser Lauge sintierte derselbe zusammen und die neue Substanz sammelte sich als rotbraunes geschmolzenes Kaliumsalz der freien Säure am Boden des Gefäßes an. Durch Lösen dieses Salzes in Wasser und Ansäuren der Lösung, fiel ein dichter gelber Niederschlag, gebildet von der freien [(1-Amino-2-methylbenzol) 2—4-dichlorphenylhydrazon] oxalsäure nieder. Das so dargestellte Präparat

1) Ber. 25, 3177 (1892).

schmilzt in noch unreinem Zustande bei 72°, nach seiner Reinigung aber, die mit Schwierigkeiten verknüpft war, bei 98° unter gleichzeitiger Zersetzung.

Eine α- oder β- Form der Säure zu finden, wie es M. Busch, Achterfeld und Seufert[1]) bei dem Glyoxylsäurehydrazon gelungen ist, war bis jetzt nicht möglich, da infolge der Unbeständigkeit der freien Säure, die sich allein schon beim Liegen im Präparatenglas nach einiger Zeit zersetzt und ebenso in jeder Lösung sehr unbeständig ist, keine entsprechenden Untersuchungen vorgenommen werden konnten.

Erhitzt man die Säure auf ihren Schmelzpunkt, so bläht sie sich unter Kohlesäureabspaltung auf; aus der erhaltenen braunen, klebrigen Masse kann durch öfteres vorsichtiges Kristallisieren ein farbloses, bei 91° schmelzendes Präparat in Nadelform erhalten werden, das in der Tat die erwünschte[(1-Amino-2-methylbenzol)2—4dichlorphenylhydrazon] ameisensäure darstellt. Ihre Bildung entspricht also der folgenden Gleichung:



Beim Erhitzen der freien Säure auf ihren Schmelzpunkt bleibt es jedoch niemals nur bei der Kohlensäure-

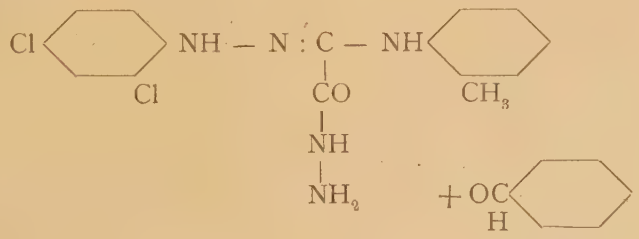
1) J. f. pr. Chemie (2) 92, 1—39.

abspaltung, sondern nebenbei tritt immer noch weitergehender Zerfall ein, der vollständig wird, wenn die erhitzte Säure nicht absolut trocken war.

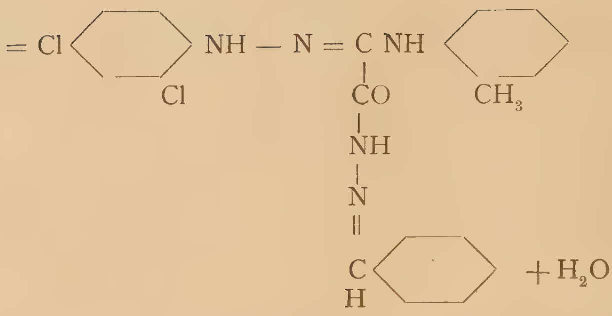
So ist das komplizierte Produkt mit Erfolg zur Muttersubstanz abgebaut worden.

Kondensationen des [α-oToluidin-α-(2—4 dichlorphenylhydrazon)] glyoxylsäurehydrazids mit Aldehyden und Ketonen.

Nachdem Bülow und Neber[1]) zum Nachweis der Hydrazinogruppe in dem von ihnen erhaltenen (α-Amino-α-(2—4-dichlorphenylhydrazon)] glyoxylsäurehydrazid durch Kondensation desselben mit Benzalhedyd ein beständiges, schönkristallisierendes Hydrazidrazon erhalten hatten, wurden ähnliche Kondensationen zum Zweck der Sicherstellung seiner Formel mit dem oben angegebenen Hydrazid ausgeführt. Die Resultate waren günstig, da die Substanz in alkoholischer Lösung sehr rasch mit Aldehyden und Ketonen unter Wasseraustritt reagiert. Sogar bei o⁰ trat nach einiger Zeit Hydrazidrazonbildung ein, die, wenn durchführbar, annähernd quantitativ verlief; denn fast alle hierher gestellten Kondensationsprodukte sind in Alkohol schwer löslich. Die Kuppelung der Komponenten verläuft im Sinne der Gleichung:



1) Ber. 46, 2035 (1913).

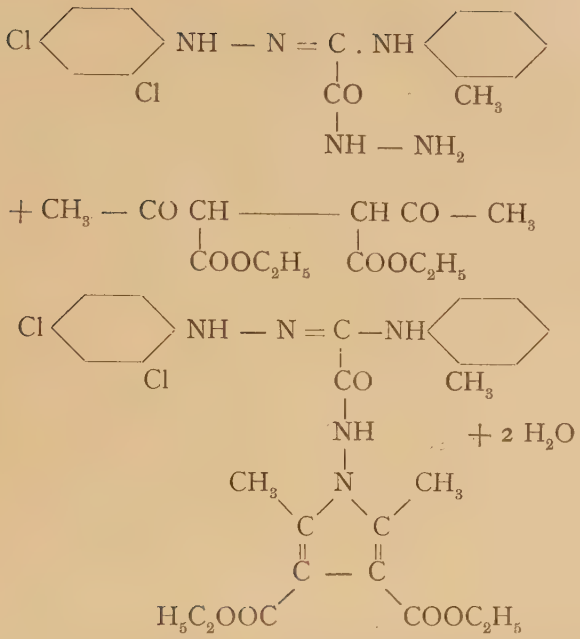


Die Farbe der Hydrazidinkarbonsäurehydrazidhydrazone ist weiß oder gelb und hängt immer nur ab von den im angewandten Aldehyd sich befindenden Gruppen, da ja das Hydrazid selbst und sein Kondensationsprodukt mit Benzaldehyd ganz farblos sind. Sämtliche Präparate zeichnen sich durch große Schwerlöslichkeit in Ligroin und Zerfließlichkeit in Chlroform aus. Ebenso sind alle, auch die *farblosen Körper*, mit *gelber* Farbe ohne Zersetzung in konzentrierter kalter Schwefelsäure löslich, aus welcher Lösung sie durch Eis sofort wieder abgeschieden werden.

Ihre Schmelzpunkte liegen sämtlich über 170°, nämlich:

Aceton-Hydrazidrazon schmilzt bei	202°
Benzaldehyd » » »	176°
Salicylaldehyd » » »	186°
o-Chlorbenzaldehyd » » »	198°
m-Nitobenzaldehyd » » »	229°

Die Reaktionsfähigkeit des Hydrazids beschränkt sich jedoch keineswegs auf die Bildung der oben genannten Körper, sondern es gelang sogar aus ihm mit Diacetbernsteinsäureester ein Pyrrol, nämlich das [α-o-Toluidin-α-2—4 dichlorphenylhydrazon)] glyoxylsäure- N-amido-2—4) dimethylpyrrol- 3—4 dikarbonsäureester-amid zu erhalten nach der Gleichung:



Das Pyrrol kristallisiert in Form farbloser derber Blättchen, die bei 225° schmelzen.

Kondensation des 2—4 Dichlorphenylhydrazins mit Aldehyden, Ketonen, Diketonen und Acetessigester.

Bei der Spaltung des [α-o-Toluidin α-(2—4 dichlorphenylhydrazon)] glyoxylsäureesters erhielt ich, wie oben gesagt wurde, das salzsaure Salz des 2—4-Dichlorphenylhydrazins. Vorversuche ergaben, daß die bei 89°—90° schmelzende Base mit Aldehyden und Ketonen gut kristallisierte Körper lieferte. Dadurch veranlaßt, in der Literatur nachzuforschen, ob diese Hydrazone schon existieren, wurde gefunden, daß nur eine einzige, ganz neue Arbeit von

Pearce und Chuttaway[1]) über diese Körper bestand. Diese beiden Forscher gaben an, wie man das 2—4-Dichlorphenylhydrazin rationell herstellt und daß sein Schmelzpunkt bei 94° liegt. Sie kondensierten es mit einigen Säurechloriden, und nur mit Benzaldehyd und Zimtaldehyd.

Weitere Kondensationen wurden von ihnen nicht ausgeführt. Deshalb erschien es wünschenswert, wenigstens die Reihe der bekannteren Reaktionen mit dem 2—4-Dichlorphenylhydrazin zu vervollständigen.

Um größere Mengen der Base zur Verfügung zu haben, wurde dieselbe aus 2—4 Dichloranilin nach der Methode von Nölting und Koppe[2]) hergestellt, die vom 2—5-Dichloranilin zum entsprechenden Hydrazin in guter Ausbeute gelangten. Das so gewonnene 2—4- Dichlorphenylhydrazin besaß nach öfterem Umkristallisieren aus Wasser oder verdüntem Alkohol rein weiße Farbe, schmolz aber konstant bei 89°—90°, also 4°—5° niedriger als das Pearcesche Präparat, während sonst in allen Punkten auch in dessen Kondensationsprodukt mit Benzaldehyd, völlige Identität zu konstatieren war.

Die Hydrazonbildung mit den aromatischen Aldehyden verläuft ebenso rasch wie die oben beschriebene Hydrazidrazonbildung.

Diese Hydrazone besitzen große Beständigkeit, sind in Ligroin sehr schwer löslich und besitzen weiße oder gelbe Farbe.

Die Schmelzpunkte sind folgende:

Salicylaldehyd — 2—4-Dichlorphenylhydrazon schmilzt bei . . . . . 149°

o-Chlorbenzaldehyd 2—4-Dichlorphenylhydrazon schmilzt bei . . . . . 168°

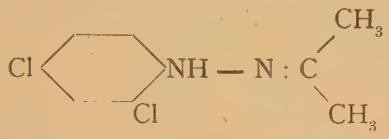
1) Journ. of. Chem. Soc., London 10, 7, 32—34.

2) Ber. 38, 3510.

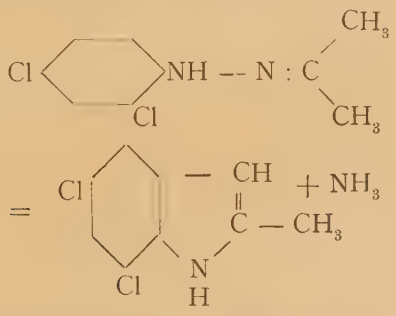
n-Nitrobenzaldehyd 2—4-Dichlorphenylhydrazon schmilzt bei . . . . . 207°

Vanillin 2—4-Dichlorphenylhydrazon schmilzt bei . . . . . 135°

Ganz anders dagegen verhält sich das Aceton-2—4-dichlorphenylhydrazon



Dieses schmilzt schon bei 42°, und kann nur völlig farblos und rein nach wiederholtem Destillieren im Vakuum erhalten werden. Es zersetzt sich aber von selbst sehr rasch unter Braunfärbung und ist nach einigen Wochen zu einer braunen, klebrigen und amorphen Masse zerfallen. Die Versuche, aus diesem Hydrazon durch Ammoniakentzug mittels Zinkchlorid zu dem entsprechenden Indol zu gelangen, lieferten sehr schlechte Resultate, die sicherlich darauf beruhen, daß die beiden Chloratome im Kerne die Ringbildung ungünstig beeinflussen. Zwar gelang es, das gesuchte α-Methyl 5—7 dichlorindol in Form prächtig lichtbrechender, farbloser Rhomben, die bei 61° schmelzen, zu erhalten nach der Gleichung:

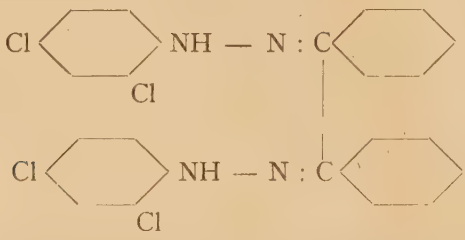


doch konnte keine Methode gefunden werden, die über

5% der theoretischen Ausbeute lieferte. Ein mit Salzsäure befeuchteter Fichtenspan färbt sich beim Betupfen mit einer sehr verdünnten Lösung intensiv violettrot, dem inneren Bau des Moleküls entsprechend.

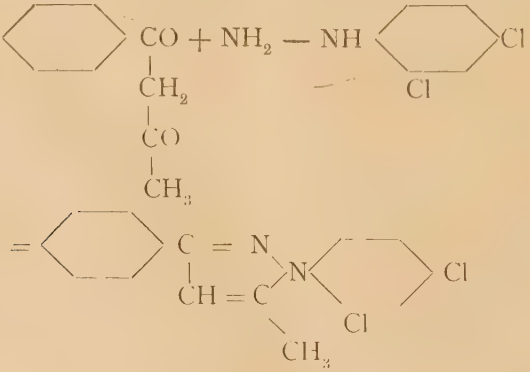
Wenig Schwierigkeiten dagegen boten sich bei der Kondensation des 2—4 Dichlorphenylhydrazons mit 1 — 2 =, 1 — 3 = und 1 — 4-Diketonen.

Durch Kochen der Base mit alkoholischem Benzil konnte das zitronengelbe Benzil 2—4 dichlorphenyldihydrazon

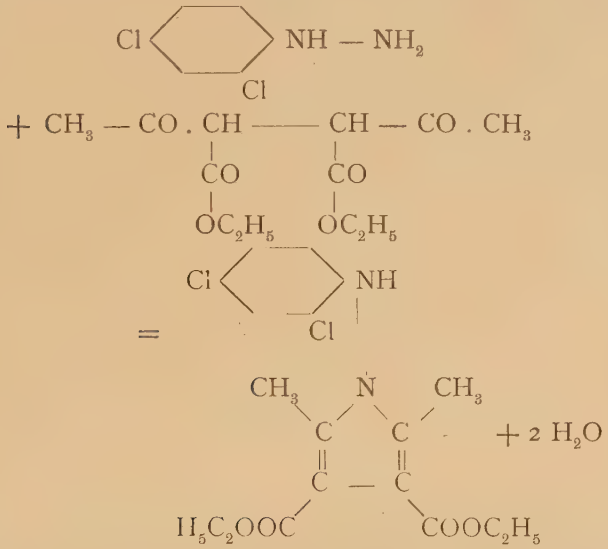


dessen Nädelchen bei 217° schmelzen, gewonnen werden.

Zu dem bei 95° schmelzenden, farblosen 1, 2—4 Dichlorphenyl-5-Methylpyrazol gelangte man durch direktes Zusammenerhitzen der Base mit Benzoylaceton, einem 1—3-Diketon, auf 130°, wobei die Reaktion folgender Gleichung entsprechend verlief



Auf demselben Wege wurde mit Diacetbernsteinsäureester, einem 1—4-Diketon, das farblose bei 102° schmelzende N-Amido 2—4 dichlorbenzol, 2—3 dimethylpyrrol dargestellt nach der Gleichung:



Dagegen war es, selbst nach längeren Versuchen nicht möglich, durch Kondensation des 2—4 Dichlorphenylhydrazins mit Acetessigester ein Pyrazolon zu erhalten. Mochten die molekularen Mengenverhältnisse der Base zum Ester gewählt werden wie sie wollten, immer resultierte ein gelblicher, bei 223° schmelzender Körper von der Zusammensetzung $C_{14}H_{10}N_2Cl_2O_2$.

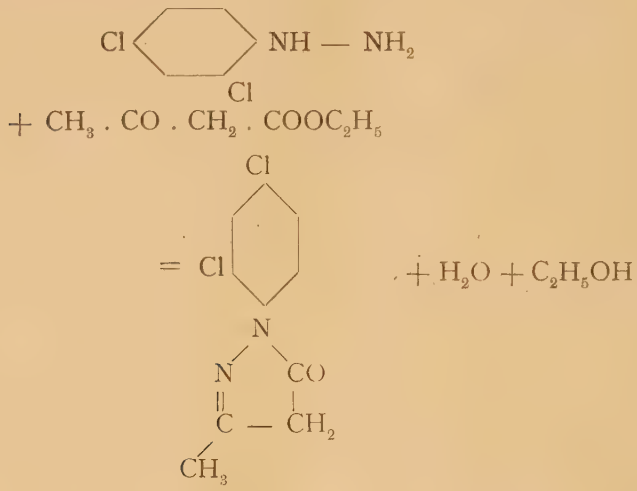
Da nun Knorr und Rosengarten[1]), ferner Bülow und Schaub[2]) und andere mehr aus Phenylhydrazin oder substituierten Phenylhydrazinen und Acetessigester sog. Pyrazopyrone erhalten hatten, so lag auch in diesem Falle die Annahme einer solchen Reaktion nahe. Das bestätigte

1) Annalen 279, S. 242 (1894).

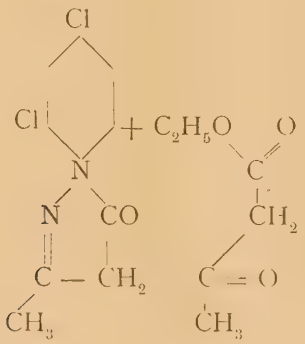
2) Ber. 41, 1945 (1908).

sich. Dann ist also die Bildung des Körpers folgendermaßen vor sich gegangen:

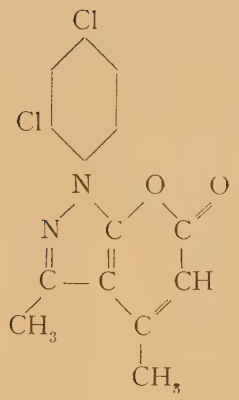
Ein Molekül Acetessigesters bildet mit einem Molekül der Base ein Pyrazolon



dieses Pyrazolon reagiert sofort mit einem weiteren Molekül des Esters unter Alkohol- und Wasseraustritt, wobei das 3—4 Dimethyl 1, 2—4 dichlorphenyl — 2 pyrazo .— 6 — 7 pyron entsteht:



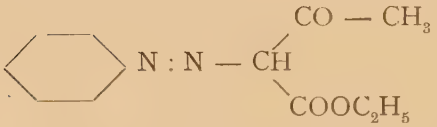
=



$+ H_2O + C_2H_5OH$

EXPERIMENTELLER TEIL.

Darstellung des Anilinazoacetessigesters.



Der zur Herstellung des α-Chlor-α [(2—4 dichlorphenylhydrazon)]glyoxylsäureesters nötige Anilinazoacetessigester wurde nach der Methode von Bülow und Neber[1]) hergestellt, die man aber mit Vorteil abändern kann:

Man erwärmt 229 g Anilin mit 800 ccm konzentrierter 38prozentiger Salzsäure einige Minuten auf dem Wasserbade. Zu dem ausgeschiedenen Chlorhydrat gibt man 100 g Eis und das Ganze wird durch Kältemischung auf — 5° abgekühlt und nach bekannter Methode mittelst 173 g käuflichen Natriumnitrits genau diazotiert:

Lösung I.

Auf der andern Seite löst man 1088 g geschmolzenes

1) B. 35. 3736.

Natriumacetat in 1200 ccm siedenden Wassers, filtriert die heiße Lösung wiederholt und mischt dieselbe dann mit 5000 ccm Alkohol und 320 ccm Acetessigester:

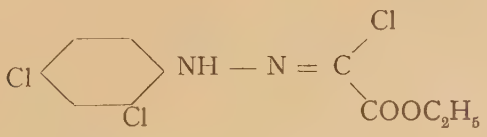
Lösung II.

Lösung I läßt man nun in dünnem Strahl zu Lösung II fließen unter starkem Umrühren. Nach kurzer Zeit schon beginnt die Ausscheidung des schön kristallischen goldgelben Anilinazoacetessigesters.

Nach 12stündigem Stehen wird das Präparat abgesaugt. Durch allmählichen Zusatz von ungefähr 2 Litern Wassers zur Mutterlauge erhöht sich die Ausbeute bedeutend, die insgesamt durchschnittlich 500—520 g beträgt, oder 86—90% der Theorie.

Diese hier angeführte Methode gibt zwar keine bessere Ausbeute als die Bülowsche Vorschrift, beschränkt jedoch durch Vermeidung alles irgendwie entbehrlichen Wassers die zur Bülowschen Methode nötige Menge Alkohol um mehr als 30%, hat also »technische« Vorteile.

Der so erhaltene Anilinazoacetessigester wurde nun ganz nach der Methode von Bülow[1]) zu α-Chlor-α (2 bis 4 dichlorphenylhydrazon) glyoxylsäureester



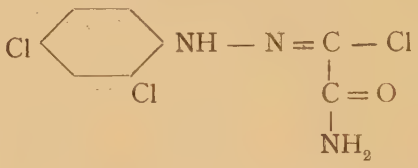
weiterverarbeitet.

Zu den von Bülow und Neber[1]) angegebenen Eigenschaften dieses Körpers ist noch zu erwähnen, daß derselbe Dimorphismus zeigt: denn stellt man eine ziemlich konzentrierte alkoholische Lösung der Substanz dar, so scheiden sich aus der klaren, hellgelben, noch heißen Lö-

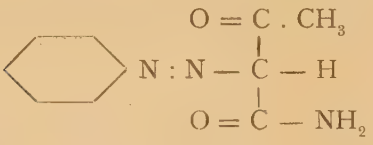
1) Ber. 45. 3737.

sung bald grobe gelbe Kristalle aus. Ist die Lösung allmählich auf ungefähr 60° abgekühlt, beginnt die Abscheidung langer, fast farbloser Nadeln. Beide Kristallformen schmelzen bei 94°.

Darstellung des [α-Chlor-α-(2—4 dichlorphenylhydrazon)] glyoxylsäureamids.



Man löst 100 g Anilinazoacetessigester in 1000 ccm Alkohol und leitet nach der Vorschrift von Bülow[1]) in die abgekühlte Lösung Ammoniak ein, bis sich ein dicker gelber Kristallbrei ausgeschieden hat. Das Präparat saugt man nun von seiner Mutterlauge scharf ab und hat so das, in reinem Zustande bei 145° schmelzende Anilinazoacetessigsäureamid



erhalten.

Die Ausbeute an Rohprodukt beträgt durchschnittlich 80%. Dasselbe chloriert man nach Bülow und Neber[2]), indem man es in 750 ccm gewöhnlichen Sprits löst und die heiße Lösung durch ein 2 cm weites Rohr Chlor einleitet. Nach einstündigem Einleiten ungefähr beginnt die Abscheidung eines dicken farblosen Kristallbreies.

1) Ber. 32. Seite 205.
2) Ber. 46. Seite 2040.

Da das Präparat noch nicht ganz einheitlich ist, muß es wieder in seiner Mutterlauge gelöst und durch nochmaliges $^1/_4$stündiges Einleiten von Chlor wieder ausgefüllt werden. Nach längerem Stehen in der Kälte nutscht man den Niederschlag scharf ab und wäscht ihn mit wenig eiskaltem Aceton. Zur vollständigen Reinigung kristallisiert man das so erhaltene [α-Chlor-α (2—4 dichlorphenylhydrazon)]glyoxylsäureamid aus 300 ccm Aceton um. Das reine Produkt schmilzt bei 232°. Die Ausbeute an reinem Präparat beträgt durchschnittlich 50—60% der Theorie.

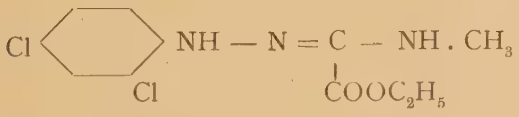
Das »Amid« hat ganz die von Bülow und Neber[1]) beschriebenen Eigenschaften.

Es ist leicht löslich in Benzol und Aceton, schwerer in Alkohol und ziemlich schwer in Schwefelkohlenstoff. Konzentrierte kalte Schwefelsäure löst den Körper mit gelber Farbe ohne Zersetzung.

Ein Zusatz von Eisenchlorid oder Kaliumbichromat zu dieser Lösung verursacht nur eine schmutzigbraune Färbung, es tritt also keine Bülowsche Reaktion ein.

Interessant ist das Verhalten der Substanz gegenüber Piperidin. Wie schon oben gesagt wurde, löst sich die Verbindung ziemlich schwer in Alkohol, gibt man aber zu diesem genügend Piperidin, so tritt ziemlich bald Lösung ein. Dieser Vorgang soll später erklärt werden.

[α Methylamin α-(2—4 dichlorphenylhydrazon)] glyoxylsäureester.



1) Ber. 46. Seite 2040.

5 g [α-Chlor-α (2—4 dichlorphenylydrazon)]glyoxylsäureester löst man in 70 ccm heißen gewöhnlichen Alkohols, und läßt die Temperatur der Lösung so lange sinken, als das »Chlorid« gerade noch in Lösung bleibt. Dann gießt man 4 g Methylamin zu. Es tritt dabei sofort Reaktion ein, denn die ursprünglich schwach gelbe Lösung färbt sich unmittelbar orangerot. Zur Vervollständigung der Reaktion erwärmt man kurze Zeit auf 50° und läßt längere Zeit in der Kälte stehen. Es beginnt dabei bald die Abscheidung großer, orangegelber Kristalle, die erst nach 5—6maligem Umkristallisieren aus wenig Alkohol ganz rein waren und bei 90° schmolzen.

Die Ausbeute beträgt 70% der Theorie.

In kalter konzentrierter Schwefelsäure löst sich die Substanz mit gelber Farbe, ohne sich dabei zu zersetzen. Beim Verdünnen dieser Lösung mit Eiswasser tritt keine Fällung ein, erst beim Neutralisieren der verdünnten Lösung mit Soda erhält man die Verbindung unzersetzt zurück. Natriumnitrit erzeugt in der verdünnten schwefelsauren Lösung eine milchige Trübung, ein Tropfen Eisenchlorid eine graugelbe, ein Tropfen Kaliumbichromatlösung eine schmutzigbraune Farbe. Verdünnte heiße Essigsäure greift die Substanz nicht an. Dagegen erhält man beim Erhitzen des Präparates mit verdünnter Salzsäure ein farbloses salzsaures Salz des [α-Methylamin-α (2—4 dichlorphenylhydrazon)]-glyoxylsäureesters, das leicht in Wasser löslich ist. Man hat es also mit einem basischen Körper zu tun.

Er ist sehr leicht löslich in Benzol, Aether, Chloroform und Aceton, etwas schwieriger in Alkohol, Petroläther und Eisessig.

Die durch die Analyse des 3mal aus Alkohol umkristallisierten Präparates erhaltenen Resultate ergaben immer zu wenig Chlor. Deshalb dachte ich, die Substanz

enthalte Kristallalkohol; das war aber unmöglich, da sich dieselbe beinahe unzersetzt im Reagenzrohr destillieren ließ. Erst nach 5—6maligem Umkristallisieren aus Alkohol und scharfem Trocknen, nach vorhergegangenem Zerreiben der Substanz, stimmten die Resultate mit der Theorie überein:

Chlorbestimmung:

I. 0,2800 gr angewandte Substanz gaben
0,2481 gr AgCl entsprechend
21,9% Chlor.

II. 0,2021 gr angewandte Substanz gaben
0,2702 gr AgCl entsprechend
22,13% Chlor.

III. 0,242 gr angewandte Substanz gaben
0,2377 gr AgCl entsprechend
24,3% Chlor.

Stickstoffbestimmung:

IV. 0,1534 gr angewandte Substanz gaben
20,4 ccm Stickstoff bei
15° und 726 mm entsprechend
15,05% Stickstoff.

Kohlenwasserstoffbestimmung:

V. 0,1616 gr angewandte Substanz gaben
0,0670 gr H_2O und
0,2675 gr CO_2 entsprechend
4,64% H und 45,15% C.

VI. 0,1472 gr angewandte Substanz gaben
0,0614 gr H_2O und
0,24,72 gr CO_2 entsprechend
4,67% H und 45,8% C.

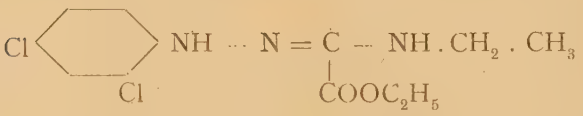
Berechnet für die Formel $C_{11}H_{13}N_3Cl_2O_2$:

C = 45,51%
H = 4,51%
N = 14,49%
Cl = 24,45%

Gefunden:

I.	II.	III.	IV.	V.	VI.
—	—	—	—	45,15%	45,8%
—	—	—	—	4,64%	4,67%
—	—	—	15,05%	—	—
21,9%	22,13%	24,3%	—	—	—

[a-Aethylamin-α (2—4 dichlorphenylhydrazon)] glyoxylsäureester.



10 g [α-Chlor-α (2—4 dichlorphenylhydrazon)]-glyoxyl] säureester löst man in 125 ccm gewöhnlichen Alkohols und gibt zu der etwa 40° warmen Lösung 9,5 g 33%iges alkoholisches Aethylamin. Der rasche Umschlag der Farbe von hellgelb zu orangerot zeigt die große Reaktionsfähigkeit der Komponenten. Man erwärmt hierauf noch 10 Minuten lang am Rückflußkühler auf ungefähr 75° zur Vervollständigung der Reaktion.

Beim Erkalten entsteht bald ein dicker Brei schöner, gelber Nadeln, die nach 5maligem Umkristallisieren aus je 40 ccm Alkohol bei 95° schmelzen. Die Ausbeute betrug 9,5 g oder 92% der Theorie.

Die Substanz ist sehr leicht löslich in Aether, Aceton, Chloroform, Petroläther, Benzol und Eisessig, etwas schwieriger in Alkohol. Kalte konzentrierte Schwefelsäure löst den Körper mit gelber Farbe und ohne Zersetzung; denn wird diese Lösung mit Wasser verdünnt, was keine Trübung verursacht, und mit Soda neutralisiert, so erhält man den bei 95° schmelzenden Körper unverändert zurück.

Ein Tropfen Natriumnitrit erzeugt in der verdünnten schwefelsauren Lösung eine milchige Trübung. Wahrscheinlich entsteht ein Nitrosokörper, der später bei anderer Gelegenheit untersucht werden soll. Ein Zusatz von Eisenchlorid oder Kaliumbichromat zu der konzentriert schwefelsauren Lösung verursacht keine charakteristische Färbung.

Kohlenwasserstoffbestimmung:

I. 0,1286 gr angewandte Substanzen gaben
0,2237 gr CO_2 und
0,0542 gr H_2O entsprechend
47,44% C und 4,72% H_2O.

Stickstoffbestimmung:

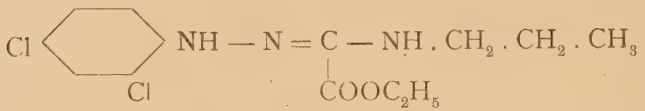
II. 0,1971 gr angewandte Substanz gaben
25 ccm N bei
21° und 732 mm entsprechend
13,91% N.

Chlorbestimmung:

III. 0,2569 gr angewandte Substanz ergaben
0,2399 gr AgCl entsprechend
23,21% Chlor.

Berechnet für:	Gefunden:		
$C_{12}H_{15}N_3Cl_2O_2$	I.	II.	III.
C = 47,36%	47,44%	—	—
H = 4,97%	4,72%	—	—
N = 13,82%	—	13,91%	—
A = 23,32%	—	—	23,21%.

[a-Propylamin-α (2—4 dichlorphenyhydrazon)] glyoxylsäureester.



4 g Propylamin und 10 g [α-Chlor-α- (2—4 dichlorphenylhydrazon)]-glyoxylsäureester werden in 100 ccm Alkohol unter Schütteln und schwachem Erwärmen gelöst und das Ganze kurze Zeit auf 80° am Rückflußkühler erwärmt. Die Lösung hat dabei hellbraune Farbe angenommen. Beim Erkalten derselben scheiden sich rasch goldgelbe rhombische Kristalle ab, die durch Verdünnen der Mutterlauge mit wenig Wasser vermehrt werden. Das Rohprodukt wird hierauf 3—4mal aus je 50 ccm Alkohol umkristallisiert. Das reine Präparat schmilzt bei 102°.

Die Ausbeute betrug 9,5 g oder 88% der Theorie.

Die Substanz löst sich sehr leicht in kaltem Benzol und Chloroform; nicht ebensogut in Aceton, Aether und Ligroin; noch etwas schwieriger in Alkohol. Durch kalte konzentrierte Schwefelsäure wird die Verbindung mit schwach gelber Farbe ohne Zersetzung gelöst. Ein Tropfen Kaliumbichromat- oder Eisenchloridlösung erzeugt darin Braunfärbung. Die konzentrierte schwefelsaure Lösung läßt sich durch Eiswasser verdünnen, ohne daß Trübung

eintritt, erst durch Zusatz von überschüssiger Soda wird die Substanz unverändert abgeschieden. Das Hidrazidin hat also basischen Charakter, was überdies noch bestätigt wird durch die Bildung eines wasserlöslichen salzsauren Salzes. Natriumnitrit ruft in der verdünnten schwefelsauren Lösung Trübung hervor.

Kohlenwasserstoffbestimmung:

I. 0,1522 gr angewandte Substanz gaben
0,2747 gr CO_2 und
0,0716 gr H_2O entsprechend
49,2% C und 5,26% H.

Stickstoffbestimmung:

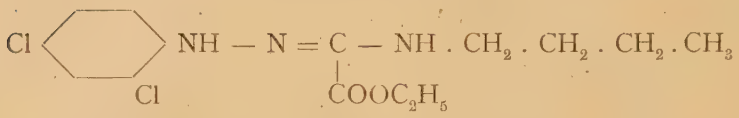
II. 0,1600 gr Substanz gaben
19,6 ccm N bei
20° und 727 mm entsprechend
13,4% N.

Chlorbestimmung:

III. 0,2431 gr Substanz gaben
0,2174 gr AgCl entsprechend
22,13% Cl.

Berechnet für:	Gefunden:		
$C_{13}H_{17}N_3O_2Cl_2$	I.	II.	III.
C = 49,04%	49,2%	—	—
H = 5,38%	5,26%	—	—
N = 13,14%	—	13,4%	—
Cl = 22,3%	—	—	22,13%.

[α-n Butylamin α (2—4 dichlorphenylhydrazon)] glyoxylsäuresters.



10 g [α-Chlor-α (2—4 dichlorphenylhydrazon)] glyoxylsäureester und 4,9 g n-Butylamin gibt man zu 100 ccm Alkohol und erwärmt das Gemischt 10 Minuten lang auf dem Wasserbade am Rückflußbühler, bis alles in Lösung gegangen ist, welche hellrote Farbe angenommen hat. Beim Erkalten der Lösung bilden sich in ihr eine Menge derber gelber Nadeln, die nach viermaligem Umkristallisieren aus Alkohol bei 89° schmelzen. Die Rohausbeute betrug 10 g = 89,4% der Theorie.

Das Präparat ist in kalter konzentrierter Schwefelsäure ohne Zersetzung mit gelber Farbe löslich. Eisenchlorid und Kaliumbichromat erzeugen in dieser Lösung keine charakteristische Färbung. Ein Tropfen Natriumnitrit erzeugt in der mit Wasser verdünnten schwefelsauren Lösung eine milchige Trübung. Wird aber die Lösung mit Soda neutralisiert, so scheidet sich die gelbe Verbindung unzersetzt ab. Diese bildet ein in Wasser lösliches farbloses salzsaures Salz. Der Körper hat also basischen Charakter.

In Benzol und Chloroform ist er sehr leicht löslich, weniger gut in Petroläther, Aceton, Äther und Eisessig; am schlechtesten in Alkohol.

Kohlenwasserstoffbestimmung:

I. 0,1270 g Substanz gaben
0,2342 g CO_2 und
0,0637 g H_2O entsprechend
50,3% C und 5,61% H.

Stickstoffbestimmung:

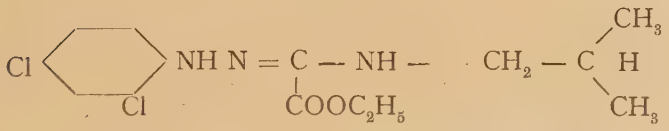
II. 0,1354 g Substanz gaben
15,4 ccm N bei
20° und 729 mm entsprechend 12,49% N.

Chlorbestimmung:

III. 0,2794 g Substanz gaben
0,2385 g AgCl entsprechend 21,1% Chlor.

Berechnet für:		Gefunden	
$C_{14}H_{19}N_2O_2Cl_2$	I.	II.	III.
C = 50,59%	50,3%	—	—
H = 5,76%	5,6%	—	—
N = 12,56%	—	12,49	—
Cl = 21,35%	—	—	21,1%

[α-iso-Butylamin-α-(2—4 dichlorphenylhydrazon)] glyoxylsäureester.



5 g [α-Chlor-α (2—4 dichlorphenylhydrazon)]-glyoxylsäureester und 2,5 Isobutylamin werden in 50 ccm gewöhnlichen Alkohols gelöst und am Rückflußkühler kurze Zeit auf ungefähr 60° erwärmt, wobei die Lösung rotbraune Farbe annimmt. Beim Erkalten scheidet sich das Reaktionsprodukt in halbfestem Zustande ab. Um dasselbe kristallisiert zu erhalten, muß es in in viel Alkohol gelöst und die Lösung langsam abgekühlt werden.

Das reine Präparat schmilzt bei 68,5°.

Die Ausbeute betrug 2,5 gr = 45% der Theorie.

Die Substanz ist in kalter konzentrierter Schwefelsäure

mit schwachgelber Farbe und ohne Zersetzung löslich, denn neutralisiert man die mit Wasser verdünte Lösung mit Soda, so erhält man den unzersetzten Körper zurück. Derselbe bildet beim Erwärmen mit Salzsäure ein in Wasser lösliches, farbloses, salzsaures Salz. Er hat also basischen Charakter. Die verdünnte schwefelsaure Lösung der Verbindung trübt sich auf Zusatz von Natriumnitrit.

Leicht löslich ist das Präparat in Eisessig, Benzol, Chloroform und Petroläther; nicht ganz so gut in Aceton und Alkohol.

Der Ester ist dadurch, daß er ganz ölig ausfällt, sehr schwer zu reinigen. Für die Analyse muß er 7—8 mal aus viel Alkohol langsam umkristallisiert werden. Die Resultate des 3mal umkristallisierten Körpers waren folgende:

Kohlenwasserstoffbestimmung:

I. 0,1512 g Substanz gaben
0,269 g CO_2 und
0,0751 g H_2O entsprechend
48,68% C und 5,58% H.

II. 0,1595 g Substanz gaben
0,2832 g CO_2 und
0,0826 g H_2O entsprechend
48,43% C und 5,79% H.

Stickstoffbestimmung:

III. 0,1281 g Substanz gaben
18 ccm N bei
18^0 und 733 mm entsprechend
15,64 % N

Chlorbestimmung:

IV. 0,2555 g Substanz gaben
0,214 g AgCl entsprechend
20,72% Cl.

Berechnet für:	Gefunden:			
$C_{14}H_{19}N_3O_2Cl_2$	I.	II.	III.	IV.
C = 50,59%	48,68%	48,43%	—	—
H = 5,76%	5,58%	5,79%	—	—
N = 12,56%	—	—	15,64%	—
Cl = 21,35%	—	—	—	20,72%.

Nach 8maligem Umkristallisieren des Präparates aus viel Alkohol waren die Resultate folgende:

Kohlenwasserstoffbestimmung:

V. 0,1492 g Substanz gaben
0,2756 g C_2 und
0,0794 g H_2O entsprechend
50,38% C und 5,95% H.

Stickstoffbestimmung:

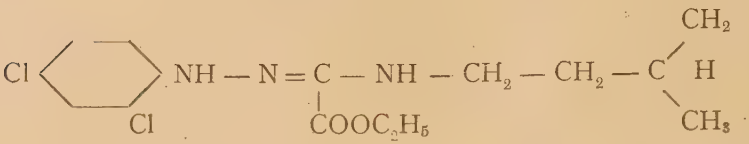
VI. 0,1438 g Substanz gaben
16,8 ccm N bei
19° und 728 mm entsprechend
12,84% N.

Chlorbestimmung:

VII. 0,2655 g Substanz gaben
0,227 g AgCl entsprechend
21,15% Cl.

Berechnet für:	Gefunden:		
$C_{14}H_{19}N_3O_2Cl_2$	V.	VI.	VII.
C = 50,59%	50,38%	—	—
H = 5,76%	5,95%	—	—
N = 12,56%	—	12,84%	—
Cl = 21,35%	—	—	21,15%.

[α-iso-Amylamin α-(2—4 dichlorphenyhydrazon)] glyoxylsäureester.



Man löst 10 g [α-Chlor-α- (2—4 dichlorphenylhydrazon)]-glyoxylsäureester in 150 ccm Alkohol und gießt zu der auf etwa 40° abgekühlten Lösung 5,9 g Isoamylamin, worauf diese rasch gelbrote Farbe annimmt. Nach $^1/_4$stündigem Erwärmen auf ungefähr 50° läßt man erkalten, wobei das Kondensationsprodukt als gelbes Oel ausfällt. Durch Zugabe von etwas Alkohol bringt man dasselbe wieder in Lösung, in welcher sich nach längerem Stehen und Reiben mit dem Glasstab an der Wand des Gefäßes zitronengelbe Nadeln bilden. Am besten reinigt man das Präparat durch oft wiederholtes Umkristallisieren aus viel Alkohol. In reinem Zustande schmilzt es bei 65,5°. Die Ausbeute betrug 30% der Theorie.

Die Substanz ist in kalter konzentrierter Schwefelsäure mit hellgelber Farbe ohne Zersetzung löslich: Soda fällt den Körper aus der mit Wasser verdünnten Lösung unverändert aus. Natriumnitrit trübt diese verdünnte Lösung milchig. Wie alle seine Vorgänger bildet auch dieses Präparat ein in Wasser lösliches salzsaures Salz, besitzt also basischen Charakter. Auch bei ihm tritt keine Bülowsche Reaktion ein.

Es ist sehr leicht löslich in Benzol, Aether, Petroläther und Aceton. Nicht ebensogut in Alkohol und Eisessig.

Kohlenwasserstoffbestimmung:

I. 0,0978 g Substanz gaben
0,1857 g CO_2 und
0,0553 g H_2O entsprechend
51,8% C und 6,32% H.

Stickstoffbestimmung:

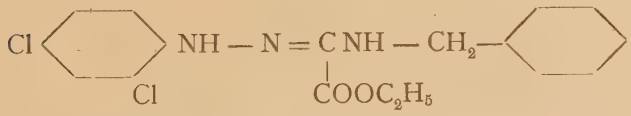
II. 0,1558 g Substanz gaben
16,8 ccm N bei
18° und 726 mm entsprechend
11,9% N.

Chlorbestimmung:

III. 0,252 g Substanz gaben
0,2105 g AgCl entsprechend
20,66% Cl.

Berechnet für:	Gefunden:		
$C_{15}H_{21}N_3Cl_2O_2$	I.	II.	III.
C = 52,0%	51,8%	—	—
H = 6,11%	6,32%	—	—
N = 12,14%	—	11,9%	—
Cl = 20,49%	—	—	20,66%.

[α-Benzylamin α-(2—4 (dichlorphenylhydrazon)] glyoxylsäureester.



5 g [α-Chlor-α (2—4 dichlorphenylhydrazon)]-glyoxylsäureester und 3,6 g Benzylamin werden in 150 ccm Alkohol gelöst und ½ Stunde lang am Rückflußkühler gekocht. Dabei nimmt die Lösung allmählich orangerote

Farbe an. Beim Abkühlen bildet sich in jener eine Menge feiner zitronengelber Nädelchen. Zur Reinigung sind diese aus viel Alkohol oft umzukristallisieren. Die Rohausbeute betrug 3 g. Das reine Produkt schmilzt bei 89°. Es ist in kalter konzentrierter Schwefelsäure ohne Zersetzung mit gelber Farbe löslich. Verdünnt man die Lösung mit Wasser, so fällt, im Gegensatz zu den bisher beschriebenen rein aliphatischen Aminen, ohne vorhergehende Neutralisation mit Soda der gelbe Körper unzersetzt aus. Natriumnitrit erzeugt in der schwefelsauren Lösung eine Trübung, Eisenchlorid und Kaliumbichromat keine charakteristische Färbung. Die Verbindung löst sich sehr leicht in Benzol, Chloroform und Aether, weniger gut in Aceton und Ligroin; am schlechtesten in Alkohol.

Der Körper ist schwer rein darzustellen und schwer zu verbrennen.

Kohlenwasserstoffbestimmung:

I. 0,1786 g Substanz gaben
0,3488 g CO_2 und
0,0742 g H_2O entsprechend
53,26% C und 4,65% H.

II. 0,1144 g Substanz gaben
0,2222 g CO_2 und
0,0486 g H_2O entsprechend
52,97% C und 4,75% H.

III. 0,1483 g Substanz gaben
0,299 g CO_2 und
0,07 g H_2O entsprechend
55% C und 5,28% H.

IV. 0,1564 g Substanz gaben
0,3182 g CO_2 und
0,0656 g H_2O entsprechend
55,49% C und 4,69% H.

Stickstoffbestimmung:

V. 0,1333 g Substanz gaben
15,4 ccm N bei
21° und 730 mm entsprechend
12,65% N.

VI. 0,2029 g Substanz gaben
22 ccm N bei
18° und 732 mm entsprechend
12,05% N.

VII. 0,1574 g Substanz gaben
16,5 ccm N bei
18° und 735 mm entsprechend
11,7% N.

Chlorbestimmung:

VIII. 0,2732 g Substanz gaben
0,1953 g AgCl entsprechend
17,69% Cl.

IX. 0,2556 g Substanz gaben
0,2038 g AgCl entsprechend
19,7% Cl.

X. 0,2711 g Substanz gaben
0,2095 g AgCl entsprechend
19,12% Cl.

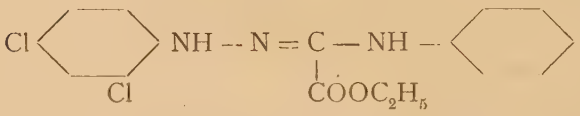
Berechnet für $C_{17}H_{17}N_3Cl_2O_2$:

C = 55,72%
H = 4,68%
N = 11,48%
Cl = 19,37%

Gefunden:

	I.	II.	III.	IV.	V.
C:	53,26%	52,97%	55%	55,49%	—
H:	4,65%	4,75%	5,28%	4,69%	—
N:	—	—	—	—	12,05%
N:	12,65%	11,7%	—	—	—
	VI.	VII.	VIII.	IX.	X.
Cl:	—	—	17,69%	19,7%	19,12%.

[α-Anilin α (2—4 dichlorphenylhydrazon)] glyoxylsäureester.



Man löst 5 g [α-Chlor-α- (2—4 dichlorphenylhydrazon]-glyoxylsäureester in 50 ccm Alkohol, gibt zu der Lösung 9,6 g (2 Mol) Anilin und kocht das Ganze 4 Stunden lang am Rückflußkühler. Die Reaktion tritt also hier bedeutend langsamer und schwieriger ein als bei den Kondensationen des Chlorids mit aliphatischen Aminen. Dies zeigt sich auch besonders deutlich hier: die ursprünglich hellgelbe Lösung wird erst allmählich durch anhaltendes Kochen hellbraun. Nach dem Erkalten derselben scheiden sich in ihr zitronengelbe Nädelchen ab.

Eine einfachere Methode, die schneller zum Ziele führt, ist folgende: Man erhitzt in einem geräumigen Erlenmayerkölbchen das »Chlorid« mit überschüssigem Anilin so lange, bis die klare flüssig gewordene Reaktionsmasse zu sieden beginnt. Man unterbricht nun sofort die Wärmezufuhr. Es tritt jetzt eine sehr heftige Reaktion ein, die Masse schäumt hoch auf, färbt sich rasch dunkelbraun und überschüssiges Anilin verdampft in kurzer Zeit. Nach etwa 4 Minuten ist

die Reaktion zu Ende. Nach dem Erkalten der braunen schmierigen Masse wäscht man dieselbe mit viel verdünnter warmer Essigsäure, um die überschüssige Base zu entfernen. Das zurückbleibende halb ölige Reaktionsprodukt kann nun aus Alkohol umkristallisiert werden. Da es große Neigung hat, wie einige seiner Vorgänger, ölig auszufallen, so vermeidet man den Uebelstand der übersättigten Lösung auch hier dadurch, daß man zur Reinigung viel Lösungsmittel anwendet. Das reine Präparat schmilzt bei 90°. Die Ausbeute betrug bei beiden Verfahren durchschnittlich 50—60% der Theorie.

Der Körper löst sich in kalter konzentrierter Schwefelsäure mit gelber Farbe ohne Zersetzung, denn durch Eis wird er unverändert wieder abgeschieden. Eisenchlorid und Kaliumbichromat erzeugen in jener Lösung nur eine schmutzige braune Farbe, Natriumnitrit eine milchige Trübung.

Die Substanz ist außerordentlich leicht löslich in Benzol, Chloroform, heißem Aether und Aceton, weniger gut in Ligroin, Alkohol und Eisessig.

Kohlenwasserstoffbestimmung:

I. 0,1393 g Substanz gaben
0,2778 g CO_2 und
0,056 g H_2O entsprechend
54,39% C und 4,49% H.

Stickstoffbestimmung:

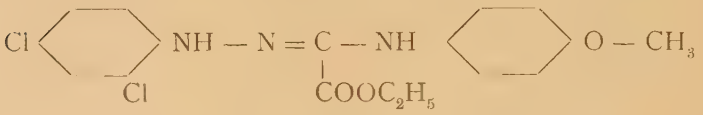
II. 0,1419 g Substanz gaben
15,5 ccm N bei
20° und 732 mm entsprechend
12,04% N.

Chlorbestimmung:

III. 0,2588 g Substanz gaben
0,2144 g AgCl entsprechend
20,3 % Cl.

Berechnet für:		Gefunden:	
$C_{16}H_{15}N_3Cl_2O_2$	I.	II.	III.
C = 54,53%	54,39%	—	—
H = 4,29%	4,49%	—	—
N = 11,94%	—	12,04%	—
Cl = 20,14%	—	—	20,3 %.

[α-p Anisidin α (2—4 dichlorphenylhydrazon)] glyoxylsäureester.



In guter Ausbeute erhält man diesen Körper durch Erhitzen von 5 g [α-Chlor-α- (2—4 dichlorphenylhydrazon)]glyoxylsäureester mit 5 g Anidisin (2,5 Mol). Die Masse wird bei ungefähr 80° klar flüssig und besitzt hellgelbe Farbe, die bis 235° beibehalten wird. Von hier ab gerät die Flüssigkeit ins Kochen. Da die Reaktion exotherm ist, so kocht das Ganze von selbst einige Minuten weiter. Nach beendeter Reaktion hat das Produkt eine dunkelbraune Farbe angenommen. Die erkaltete zähe Masse löst man unter längerem Erhitzen in 250 ccm Alkohol, aus dem sich beim Erkalten goldgelbe, seidenglänzende Nädelchen abscheiden. Nach 2maligem Umkristallisieren ist die Substanz analysenrein und schmilzt bei 158°.

Die Ausbeute beträgt bestenfalls 40% der Theorie.

Die Verbindung löst sich leicht in Benzol und Chloroform, ziemlich schwer in Alkohol und Eisessig; etwas leichter in Aether, Ligroin und Aceton.

Kalte konzentrierte Schwefelsäure löst den Körper mit gelber Farbe ohne Zersetzung. Eisenchlorid oder Kaliumbichromat färben dieselbe nicht charakteristisch. Gießt man die Lösung auf Eis, so fällt der bei 158° schmelzende Körper unverändert aus.

Kohlenwasserstoffbestimmung:

I. 0,1358 g Substanz gaben
0,2648 g CO^2 und
0,0558 g H_2O entsprechend
53,18% C und 4,59% H.

Stickstoffbestimmung:

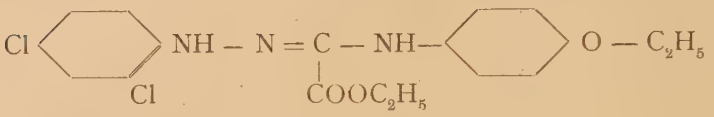
II. 0,1194 g Substanz gaben
12 ccm N bei
18° und 730 mm entsprechend
11,14% N.

Chlorbestimmung:

III. 0,284 g Substanz gaben
0,2124 g AgCl entsprechend
18,5% Cl.

Berechnet für:		Gefunden:	
$C_{17}H_{17}N_3Cl_2O_3$	I.	II.	III.
C = 53,39%	53,18%	—	—
H = 4,48%	4,59%	—	—
N = 11,—%	—	11,14%	—
Cl = 18,56%	—	—	18,5%.

[α-p Phenetidin -α(2 4 dichlorphenylhydrazon)] glyoxylsäureester.



Diese Verbindung stellte ich zuerst her durch 2stündiges Kochen von 5 g [α-Chlor-α (2—4 dichlorphenylhydrazon)]glyoxylsäureester mit 4,6 g p-Phenetidin in 50 ccm Alkohol. Dabei schieden sich nach einiger Zeit schwer lösliche, gelbe, seidenglänzende Nadeln ab. Die von den Kristallen getrennte Mutterlauge wurde für sich am Rückflußkühler weiter gekocht. Bald hatten sich darin noch einige weitere Nadeln gebildet. Die Farbe der Mutterlauge vertiefte sich immer mehr und war bald dunkelbraun. Die Ausbeute bei dieser Versuchsanordnung war immer sehr gering und betrug höchstens 15% der Theorie.

Weit glatter vollzieht sich die Reaktion, wenn man das »Chlorid« mit überschüssigem Phenetidin auf 240° bis zum selbständigen Weiterkochen des Gemisches erhitzt und die erkaltete Reaktionsmasse in Eisessig löst. Aus dieser Lösung scheiden sich rasch ebendieselben goldglänzenden Nadeln aus und zwar in einer Ausbeute bis zu 50% der Theorie. Erhitzt man die beiden Komponenten miteinander nicht bis 240°, so erhält man diese unverändert zurück. Das reine Präparat schmilzt bei 163°.

Es löst sich in konzentrierter kalter Schwefelsäure mit gelber Farbe, ohne sich zu zersetzen, denn man erhält die Substanz unverändert zurück, wenn man obige Lösung auf Eis gießt. Kaliumbichromat färbt diese braun. Natriumnitrit erzeugt darin Trübung.

In Benzol und Chloroform löst sich der Körper leicht, weniger gut in Aceton, Ligroin und Aether. In Alkohol

und Eisessig löst er sich am schwierigsten, weshalb er auch aus diesen beiden Lösungsmitteln am leichtesten analysenrein erhalten wird.

Kohlenwasserstoffbestimmung:

I. 0,1322 g Substanz gaben
0,2632 g CO_2 und
0,0574 g H_2O entsprechend
54,3% C und 4,86% H.

Stickstoffbestimmung:

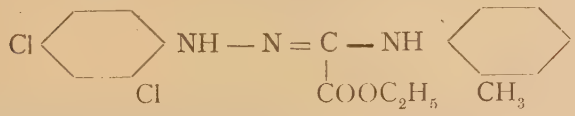
II. 0,1858 g Substanz gaben
18,4 ccm N bei
21° und 732 mm entsprechend
10,86% N.

Chlorbestimmung:

III. 0,250 g Substanz gaben
0,1829 g AgCl entsprechend
18,1% Cl.

Berechnet für:	Gefunden:		
$C_{18}H_{19}Cl_2N_3O_2$	I.	II.	III.
C = 54,53%	54,3%	—	—
H = 4,83%	4,86%	—	—
N = 10,61%	—	10,86%	—
Cl = 17,9%	—	—	18,1%.

[α-o Toluidin α (2—4 dichlorphenylhydrazon)] glyoxylsäureester.



Man erhitzt 10 g [α-Chlor-α (2—4 dichlorphenylhydra-

zon)]glyoxylsäureester mit 8 g o-Toluidin auf 200°, so daß die Masse von selbst unter starker »Gasentwicklung« weitersiedet. Ist die Reaktion zu Ende, so löst man das dunkelbraune, schwerflüssige Produkt in 30 ccm Alkohol auf, aus dem sich bald das ziemlich schwer lösliche, gelbe Kondensationsprodukt in Nadelform abscheidet. Dies wird nun abgesaugt, zur Entfernung der an ihm haftenden freien Base mit verdünnter Salzsäure gewaschen, und 3- bis 4mal aus je 60 ccm Alkohol umkristallisiert.

Die Ausbeute betrug bei allen Versuchen ungefähr 7 g oder 56% der Theorie, und konnte auf keine Weise gesteigert werden. Das reine Präparat schmilzt bei 130°.

Die gelben Nadeln sind ziemlich schwer löslich in Alkohol und Eisessig, etwas besser in Aether, Ligroin und Aceton, sehr leicht löslich in Benzol und Chloroform.

In kalter konzentrierter Schwefelsäure löst sich die Substanz mit gelber Farbe, ohne sich dabei zu zersetzen. Beim Gießen der Lösung auf Eis fällt der bei 130° schmelzende Körper unverändert aus. Eisenchlorid oder Kaliumbichromat färben dieselbe nicht charakteristisch, Natriumnitrit erzeugt in ihr milchige Trübung.

Kohlenwasserstoffbestimmung:

I. 0,1438 g Substanz gaben
0,295 g CO_2 und
0,0614 g H_2O entsprechend
55,95% C und 4,77% H.

Stickstoffbestimmung:

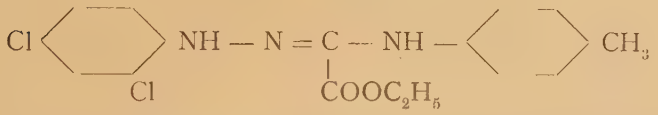
II. 0,1496 g Substanz gaben
15,4 ccm N bei
15° und 733 mm entsprechend
11,61% N.

Chlorbestimmung:

III. 0,295 g Substanz gaben
0,2284 g AgCl entsprechend
19,16% Cl.

Berechnet für:	Gefunden:		
$C_{17}H_{17}N_3Cl_2O_2$	I.	II.	III.
C = 55,72%	55,95%	—	—
H = 4,68%	4,77%	—	—
N = 11,48%	—	11,61%	—
Cl = 19,37%	—	—	19,16%.

[α-p Toluidin α (2—4 dichlorphenylhydrazon)] glyoxylsäureester.



Man erhitzt 5 g [α-Ghlor-α 2—4 dichlorphenylhydrazon)]glyoxylsäureester direkt mit 4 g p-Toluidin auf 205° bis zum selbständigen Weiterkochen. Die erkaltete Schmelze wäscht man mit verdünnter Salzsäure und kristallisiert das Produkt aus je 30 ccm Alkohol 3mal um. Das so gereinigte Präparat hat die Form goldgelber, glänzender Nadeln, die bei 106° schmelzen. Die Ausbeute beträgt auch hier durchschnittlich nur 45—50% der Theorie. Die Verbindung löst sich ebenso wie ihr oben beschriebenes Isomeres in kalter konzentrierter Schwefelsäure mit gelber Farbe ohne Zersetzung und wird durch Eiswasser aus ihrer Lösung unverändert wieder ausgefällt. Benzol und Chloroform lösen den Körper sehr leicht, nicht ebensogut Aceton, Ligroin und Aether, noch schwerer Eisessig und Alkohol.

Kohlenwasserstoffbestimmung:

I. 0,1308 g Substanz gaben
c,266 g CO_2 und
0,056 g H_2O entsprechend
55,46% C und 4,79% H.

Stickstoffbestimmung:

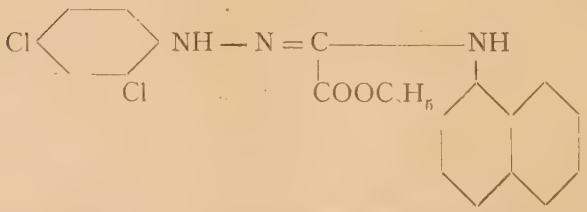
II. 0,1028 g Substanz gaben
10,5 ccm N bei
16° und 736 mm entsprechend
11,52% N.

Chlorbestimmung:

III. 0,2328 g Substanz gaben
0,1836 g AgCl entsprechend
19,51% Cl.

Berechnet für:	Gefunden:		
$C_{17}H_{17}N_3Cl_2O_2$	I.	II.	III.
C = 55,72%	55,46%	—	—
H = 4,68%	4,79%	—	—
N = 11,48%	—	11,52%	—
Cl = 19,37%	—	—	19,51%.

α-α Naphtylamin α(2—4 dichlorphenylhydrazon)] glyoxylsäureester.



7 g [α-Chlor-α (2—4 dichlorphenylhydrazon)]glyoxylsäureester erhitzt man direkt, ohne Verdünnungsmittel, mit

7 g α-Naphtylamin in einem 150 ccm fassenden trockenen Kölbchen so lange, bis sich Dämpfe entwickeln und das Gemenge von selbst weiterkocht. Nach dem Erkalten versetzt man die braune schmierige Masse mit verdünnter Salzsäure unter schwachem Erwärmen. Dies wird so oft wiederholt, bis alles überschüssige α-Naphtylamin entfernt ist. Das zurückbleibende Kondensationsprodukt wird nun 4—5mal aus je 40 ccm Alkohol umkristallisiert. Es wird erhalten in Form gelber rhombischer Platten, die bei 130° schmelzen. Die Ausbeute war bei allen Versuchen durchweg gering und betrug nie mehr als 10% der Theorie.

Der Ester löst sich mit goldgelber Farbe und ohne Zersetzung in kalter konzentrierter Schwefelsäure. Kaliumbichromat erzeugt in dieser Lösung keine charakteristische Färbung, Natriumnitrit trübt dieselbe.

Gießt man diese schwefelsaure Lösung auf Eis, so fällt die Substanz unverändert aus. Sie ist leicht löslich in Chloroform, ziemlich schwer in Ligroin, Eisessig und Alkohol, etwas leichter in Benzol, Aether und Aceton.

Kohlenwasserstoffbestimmung:

I. 0,1397 g Substanz gaben
0,3052 g CO_2 und
0,056 g H_2O entsprechend
59,58% C und 4,48% H.

Stickstoffbestimmung:

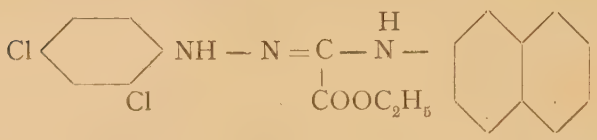
II. 0,1377 g Substanz gaben
13 ccm N bei
20° und 736 mm entsprechend
10,46% N.

Chlorbestimmung:

III. 0,271 g Substanz gaben
0,1922 g AgCl entsprechend
17,55% Cl.

Berechnet für:		Gefunden:	
$C_{20}H_{17}N_3Cl_2O_2$	I.	II.	III.
C = 59,69%	59,58%	—	—
H = 4,26%	4,48%	—	—
N = 10,45%	—	10,46%	—
Cl = 17,64%	—	—	17,55%.

[α-β-Naphtylamin-α (2—4 dichlorphenylhydrazon)] glyoxylsäureester.



Diesen Körper erhält man ebenso wie sein oben beschriebenes Isomeres, indem man das »Chlorid« mit 5 g β-Naphtylamin zusammen schmilzt und auf 180° erhitzt. Um basische Produkte zu entfernen wäscht man die erkaltete Masse mit verdünnter warmer Salzsäure und kristallisiert das orangerote Produkt aus viel Alkohol oder Eisessig um. Seiner Schwerlöslichkeit wegen ist es leicht zu reinigen; es schmilzt bei 161° und bildet orangerote glänzende Nädelchen. Diese sind leicht löslich in Chloroform, schwierig in Benzol, Aether, Aceton und Ligroin. Schwer löslich ist die Verbindung in Alkohol und Eisessig. Ziemlich leicht löst sie sich auch in kalter konzentrierter Schwefelsäure mit gelbroter Farbe ohne Zersetzung und kann durch Verdünnen dieser Lösung mit Eis unverändert

zurückgewonnen werden. Die Bülowsche Reaktion tritt auch hier nicht ein.

Kohlenwasserstoffbestimmung:

I. 0,1704 g Substanz gaben
0,373 g CO_2 und
0,0656 g H_2O entsprechend
59,7% C und 4,31% H.

Stickstoffbestimmung:

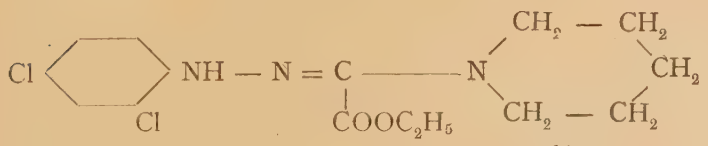
II. 0,1194 g Substanz gaben
11,5 ccm N bei
180° und 732 mm entsprechend
11,7% N.

Chlorbestimmung:

III. 0,2244 g Substanz gaben
0,161 g AgCl entsprechend
17,75% Cl.

Berechnet für:	Gefunden:		
$C_{20}H_{17}N_3Cl_2O_2$	I.	II.	III.
C = 59,69%	59,7%	—	—
H = 4,22%	4,31%	—	—
N = 10,45%	—	11,7%	—
Cl = 17,64%	—	—	17,75%.

[α-Piperidin-α (2—4 dichlorphenylhydrazon)] — glyoxylsäureester.



Man kocht 5 g [α-Chlor-α (2—4 dichlorphenylhydrazon)] glyoxylsäureester und 3 g Piperidin eine halbe Stunde lang am Rückflußkühler in 100 ccm Alkohol. Dabei färbt sich die Lösung gelb. Läßt man diese langsam erkalten, so bilden sich in ihr gelbliche Nädelchen, die nach dem Absaugen und dreimaligem Umkristallisieren aus je 20 ccm Alkohol völlig farblos werden. Die Rohausbeute beträgt durchschnittlich 50% der Theorie. Das reine Präparat schmilzt bei 124°. Es löst sich schon in der Kälte in konzentrierter Schwefelsäure mit goldgelber Farbe unter Zersetzung. Diese Lösung bleibt klar auf Zusatz von Eiswasser, neutralisiert man aber dieselbe mit Soda, so erhält man das Ausgangsprodukt nicht wieder zurück. Sowohl verdünnte Salzsäure als auch verdünnte Essigsäure oder Wasser greifen die Verbindung ziemlich rasch in der Wärme an. Sie ist in kaltem Benzol, Aether nnd Chloroform fast zerfließlich und in Ligroin, Aceton und warmem Alkohol gut löslich. Aus allen Lösungsmitteln erhält man dasselbe farblose bei 124° schmelzende Produkt.

Kohlenwasserstoffbestimmung:

I. 0,1562 g Substanz gaben
0,2992 g CO_2 und
0,0792 g HO entsprechend
52,24% C und 5,67% H.

Stickstoffbestimmung:

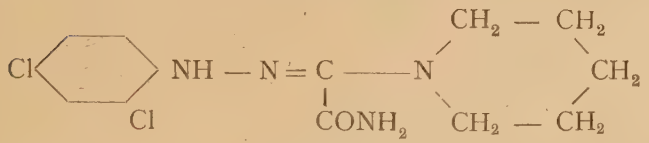
II. 0,1631 g Substanz gaben
18,4 ccm N bei
21° und 732 mm entsprechend
12,39% N.

Chlorbestimmung:

III. 0,2624 g Substanz gaben
0,2168 g AgCl entsprechend
20,4% Cl.

Berechnet für:	Gefunden:		
$C_{15}H_{19}N_3Cl_2O_2$	I.	II.	III.
C = 52,31%	52,24%	—	—
H = 5,56%	5,67%	—	—
N = 12,21%	—	12,39%	—
Cl = 20,61%	—	—	20,4%

[α-Piperidin α (2—4 dichlorphenylhydrazon)]glyoxylsäureamid



2,5 g [α Chlor α-(2—4 dichlorphenylhydrazon)] glyoxylsäureamid und 1,7 g Piperidin werden in 50 ccm Alkohol gelöst und 30 Minuten lang am Rückflußkühler gekocht. Aus der orangegelb gewordenen Lösung scheiden sich beim Erkalten schwach gelb gefärbte Nädelchen aus, die auch nach öfterem Kochen in Alkohol mit Tierkohle nicht farblos werden. Die Ausbeute betrug 1,2 g = 45% der Theorie. Das »Amid« schmilzt bei 172°. In konzentrierter Schwefelsäure löst es sich unter Zersetzung mit gelber Farbe. In heißer verdünnter Salzsäure löst sich die Substanz leicht auf, ebenso in Benzol und Chloroform, etwas schwerer in Aceton und Alkohol; noch schlechter wird sie von Aether gelöst. In Ligroin ist die Verbindung ziemlich schwer löslich.

Kohlenwasserstoffbestimmung:

I. 0,1816 g Substanz gaben
0,3322 g CO_2 und
0,0838 g H_2O entsprechend
49,89% C und 5,16% H

Stickstoffbestimmung:

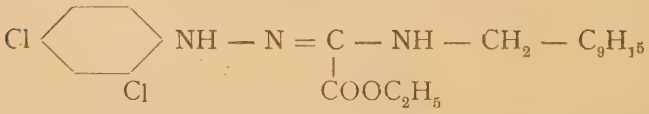
II. 0,1588 g Substanz gaben
24,9 ccm N bei
12° und 129 mm entsprechend
17,81% N

Chlorbestimmung:

III. 0,2945 g Substanz gaben
0,268 g AgCl entsprechend
22,51% Cl.

Berechnet für:	Gefunden:		
$C_{13}H_{16}N_4Cl_2O$:	I.	II.	III.
C = 49,51%	49,89%	—	—
H = 5,078%	5,16%	—	—
N = 17,79%	—	17,81%	—
Cl = 22,51%	—	—	22,51%

[α Camphylamin α (2—4 dichlorphenylhydrazon)] glyoxylsäureester.



2,5 g »Chlorid« und 3,2 g Camphylamin (2 Mol) erhitzt man in 20 ccm Alkohol 1/4 Stunde lang am Rückflußkühler zum Sieden. Die Reaktion geht hier ziemlich rasch vor sich, denn die Lösung färbt sich schon nach wenigen Sekunden orangerot. Beim Erkalten bilden sich in jener viele derbe orangerote Nadeln, die nach 2maligem Umkristallisieren aus je 25 ccm Alkohol bei 111°—111,5° schmelzen. Die Ausbeute betrug 2 g = 57% der Theorie.

In kalter konzentrierter Schwefelsäure löst sich die

Substanz unter Zersetzung mit gelber Farbe, die beim Erhitzen in schwarzbraun übergeht.

In Benzol, Aceton und Chloroform löst sich die Substanz leicht, nicht ebensogut in Ligroin, Aether und Alkohol.

Kohlenwasserstoffbestimmung:

I. 0,161 g Substanz gaben
0,3407 CO_2 und
0,0927 g H_2O entsprechend
57,71% C und 6,42% H.

II. 0,1494 g Substanz gaben
0,318 g CO_2 und
0,0853 g H_2O entsprechend
58,05% C und 6,39% H.

III. 0,1229 g Substanz gaben
0,2613 g CO_2 und
0,0702 g H_2O entsprechend
57,99% C und 6,39% H.

Stickstoffbestimmung:

IV. 0,1516 g Substanz gaben
14,5 ccm bei
20^0 und 730 mm entsprechend
10,51% N.

V. 0,137 g Substanz gaben
12,8 ccm N bei
19^0 und 729 mm entsprechend
10,29% N.

Chlorbestimmung:

VI. 0,3042 g Substanz gaben
0,2114 g AgCl entsprechend
17,2% Cl.

VII. 0,2976 g Substanz gaben
0,208 g AgCl entsprechend
17,3% Cl.

Berechnet für:

$C_{20}H_{27}N_3Cl_2O_2$	I.	II.	III.
C = 58,23%	57,71%	58,05%	57,99%
H = 6,6%	6,41%	6,39%	6,39%
N = 10,2%	—	—	—
Cl = 17,2%	—	—	—

Gefunden:

IV.	V.	VI.	VII.
—	—	—	—
—	—	—	—
10,51%	10,29%	—	—
—	—	17,2%	17,3%.

Aufspaltungen und Zersetzungen der substituierten Hydrazidine.

Beispiel: [α-o Toluidin α (2—4 dichlorphenylhydrazon)]-glyoxylsäureester.

Einwirkung von siedendem Wasser auf den [α-oToluidin α (2—4 dichlorphenylhydrazon)] glyoxylsäureester.

5 g dieses Esters kochte ich mit 200 ccm Wasser im Erlenmayerkölbchen 160 Stunden lang am Rückflußkühler. Die Substanz verfärbte sich allmählich und war schließlich an der Oberfläche schmutzigbraun. Dann löste ich dasselbe in 30 ccm Alkohol unter Zufügen von Tierkohle. Nach dem Abfiltrieren und Erkalten der gelben Lösung wurden 4,7 g goldgelber Nadeln erhalten, die sich als der unzersetzte Ester erwiesen, denn ihr Schmelzpunkt lag genau bei 130°. Das Präparat zeigt also unter den obwaltenden Umständen eine bemerkenswerte Beständigkeit gegen die Einwirkung des Aquans.

Behandlung des [α-o Toluidin α (2—4 dichlorphenylhydrazon)]-glyoxylsäureesters mit Chlor.

A. Man leitete über den völlig trockenen Ester trokkenes Chlor. Dabei sinterte dasselbe unter Erwärmung sofort zu einer schwarzbraunen schmierigen Masse zusammen.

B. Man löste den Ester in wenig Alkohol absol.

Nachdem diese Lösung auf — 10° abgekühlt war, begann man mit dem vorsichtigen Einleiten von Chlor, so daß die Temperatur der Lösung nie über den Nullpunkt stieg. Plötzlich begann in der Lösung unter Aufschäumen eine starke Stickstoffentwicklung. Das Einleiten wurde einge-

stellt und die Lösung mit Wasser versetzt, wobei sich ölartige Flüssigkeiten abschieden, die sich bei näherer Untersuchung als Chlorierungsprodukte des Alkohols erwiesen.

Führte man den Versuch unter denselben Bedingungen in Eisessiglösung aus, so trat ganz dieselbe Erscheinung ein: der Körper wurde völlig zerstört unter Gasentwicklung.

Selbst beim vorsichtigsten Chlorieren z. B. mit Chlorwasser oder chlorhaltigem Chloroform war kein Chlorierungsprodukt zu erhalten, sondern immer zersetzte sich dasselbe ganz und gar.

Reduktion des [α-o- Toluidin-α (2—4 dichlorphenylhydrazon)] glyoxylsäureesters.

A: Mit Zinnchlorür.

Man digerierte 40 g Zinnchlorür mit 60 ccm Alkohol und 20 ccm konzentrierte Salzsäure. Zu diesem Gemisch wurde Chlorwasserstoff eingeleitet, bis alles Zinnchlorür in Lösung gegangen und dieselbe gesättigt war. Dazu ließ man langsam eine Lösung von 3 g des Esters in 20 ccm Alkohol unter fortwährendem Schütteln zufließen. Da die gelbe Farbe der Esterlösung nicht verschwand und folglich noch keine Reduktion stattgefunden hatte, erhitzte man das Ganze eine halbe Stunde auf dem Wasserbade. Auch das blieb erfolglos. Der größte Teil des Esters wurde unverändert zurückerhalten.

B: Reduktion mit Zinkstaub und Eisessig.

10 g des Esters schlämmte man in 100 ccm Eisessig auf. Dann setzte man unter Erwärmen so lange in kleinen Dosen Zinkstaub hinzu, bis der Ester vollständig in Lösung gegangen und ganz entfärbt war. Dieser Prozeß nahm ungefähr eine Stunde in Anspruch. Nach dem Erkalten wurde von unverbrauchtem Zinkstaub und ausgeschiede-

nem Zinkacetat scharf abgesaugt. Nun ätherte man das Filtrat aus, neutralisierte den Äther, der Eisessig aufgenommen hatte, mit Kaliumkarbonat, trocknete und verdampfte denselben vollständig. Der Rückstand bestand aus 5—6 g eines öligen Produkts, das bei längerem Stehen teilweise kristallisiert wurde. Ein Reagenzglasversuch zeigte, daß sowohl das Oel als auch die kristalline Substanz mit Wasserdampf flüchtig waren. Deshalb wurde das ganze Produkt zur Reinigung mit Wasserdampf destilliert, wobei zu gleicher Zeit beide Reduktionsprodukte übergingen: das eine als farbloses Oel, das andere desgleichen, wurde aber schon in der Mitte des Kühlrohres fest und bildete farblose Nädelchen. Beide Körper sammelte man in einer Vorlage. Da die Versuche, die beiden Substanzen auf chemischem Wege irgendwie zu trennen, ohne befriedigenden Erfolg waren, trennte man diese auf mechanischem Wege so, daß man das Gemisch auf eine kleine Nutsche brachte, unter starkem Pressen scharf absaugte und mit Wasser nachwusch.

Die auf dem Filter sich befindlichen farblosen Nadeln wurden nun nochmals in Alkohol gelöst und mit einigen Tropfen Wasser ausgefällt.

Das reine Präparat zeigte den konstanten Schmelzpunkt bei 62,5—63°. Es zeigt alle Eigenschaften eines aromatischen Amins: es bildet ein salzsaures Salz, läßt sich diazotieren usw. kurzum, es stimmt in allen Eigenschaften mit dem bekannten 2—4 Dichloranilin überein. Der Schmelzpunkt dieser Substanz liegt nach den Angaben in der Literatur bei 63°.

Kohlenwsserstoffbestimmung:

I. 0,1647 g Substanz gaben
0,2692 g CO_2 und
0,048 g H_2O entsprechend
44,58% C und 3,26% H.

Stickstoffbestimmung:

II. 0,1505 g Substanz gaben
12,3 ccm N bei
21° und 732 mm entsprechend
8,96% N.

Chlorbestimmung:

III. 0,2704 g Substanz gaben
0,4766 g AgCl entsprechend
43,6% Cl.

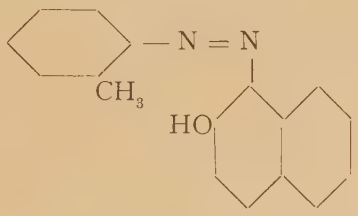
Berechnet für:	Gefunden:		
$C_6H_5NCl_2$	I.	II.	II.
C = 44,45%	44,58%	—	—
H = 3,11%	3,26%	—	—
N = 8,65%	—	8,96%	—
Cl = 43,78%	—	—	43,6%.

Das Oel, das sich im Filtrat von dem 2—4 Dichloranilin befand, destillierte man zu seiner Reinigung nochmals mit Wasserdampf. Reagenzglasversuche zeigten, daß auch das Oel ein Amin war, denn es löste sich in Salzsäure, ließ sich diazotieren und mit R-Säure kuppeln.

Um nun nicht dieses, immerhin schwer zu reinigende Oel, von dem ich überdies nicht viel besaß, analysieren zu müssen, löste ich dasselbe in verdünnser Salzsäure, diazotierte mit 10% Natriumnitritlösung und kuppelte mit β-Naphthol, das in alkoholischer Natronlauge gelöst war. Es bildet sich sofort ein dicker Niederschlag eines schwerlöslichen roten Farbstoffes. Derselbe ist, um das von ihm mitgerissene β-Naphthol zu beseitigen, mehrere Male mit verdünnter Natronlauge zu waschen, hierauf, um etwa vorhandenes Amin zu entfernen, mit verdünnter Salzsäure zu behandeln. Das so gereinigte Produkt wird nun einige

Male aus viel Alkohol, dann aus Eisessig, in dem es besser löslich ist, umkristallisiert. Das so erhaltene Präparat hat die Form tiefroter Blätter mit grünem Reflexe. Es schmilzt bei 129—130°.

Es stimmt mit dem von Wimmer und R. Fischer[1]) erhaltenen [o-Toluidin-azo] -β Naphthol überein und hat demnach die Formel:



Der Ester hat sich also bei dieser Reduktionsmethode zu o-Toluidin und 2—4 Dichloranilin reduzieren gelassen.

Die anfangs stark von der Theorie abweichenden Analysenresultate des roten Farbstoffs rühren daher, daß derselbe sehr schwer zu reinigen war, was schließlich mit den oben angegebenen Mitteln gelang.

Kohlenwasserstoffbestimmung:

I. 0,1259 g Substanz gaben
0,3187 g CO_2 und
0,0494 g H_2O entsprechend
69,04% C und 4,39% H.

II. 0,1428 g Substanz gaben
0,3665 g CO_2 und
0,0606 g H_2O entsprechend
70,0% C und 4,75% H.

1) B. 20. 1580.

III. 0,1930 g Substanz gaben
0,524 g CO_2 und
0,0895 g H_2O entsprechend
74,05% C und 5,19% H.
IV. 0,1545 g Substanz gaben
0,4206 g CO_2 und
0,0703 g H_2O entsprechend
74,24% C und 5,09% H.
V. 0,1354 g Substanz gaben
0,3852 g CO_2 und
0,0624 g H_2O entsprechend
77,59% C und 5,15% H.

Stickstoffbestimmung:

VI. 0,1634 g Substanz gaben
15,5 ccm N bei
20° und 730 mm entsprechend
10,41% N.

Berechnet für:

$C_{17}H_{14}N_2O$	I.	II.	III.
C = 77,83%	69,04%	70,0%	74,05%
H = 5,38%	4,39%	4,75%	5,19%
N = 10,60%	—	—	—

Gefunden:

IV.	V.	VI.
74,24%	77,59%	—
5,09%	5,15%	—
—	—	10,41%.

Zersetzung des [α-o Toluidin α (2—4 dichlorphenylhydrazon)] glyoxylsäureesters mit verdünnter Salzsäure.

Man kocht 5 g des Esters mit 70 ccm 14,4%iger Salzsäure 2 Stunden lang am Rückflußkühler. Dabei geht fast alles in Lösung, welche allmählich orangefarbig wird. Diese wird heiß filtriert und stehen gelassen. Beim Erkalten scheiden sich bald viele fast farblose Nädelchen aus, die nach völligem Erkalten scharf abgesaugt und mit konzentrierter eiskalter Salzsäure gewaschen werden. Bei längerem Liegen an der Luft verfärben sich die Nädelchen und nehmen eine hellbraunrote Farbe an. Sie sind außerordentlich leicht löslich in Wasser: man hat es also offenbar mit dem salzsauren Salz einer Base zu tun. In der Tat wird diese durch einige Tropfen Sodalösung in Freiheit gesetzt, als ein leichter, sehr voluminöser, farbloser Körper. Dieser läßt sich sowohl aus Alkohol als auch aus viel Wasser umkristallisieren. Er hat so die Form feiner farbloser Nädelchen und schmilzt in reinem Zustande bei 90°.

Die Substanz reduziert rasch ammoniakalische Silberlösung, sowie auch Fehlingsche Lösung in der Hitze unter Stickstoffentwicklung und gibt mit Aldehyden und Ketonen kristallinische Kondensationsprodukte. Die Verbindung ist also ein Phenylhydrazin, und zwar, wie durch die Analyse bestätigt wird, das 2—4 Dichlorphenylhydrazin.

Kohlenwasserstoffbestimmung:

I. 0,0932 g Substanz gaben
0,1334 g CO_2 und
0,0315 g H_2O entsprechend
39,03% C und 3,42% H.

II. 0,1388 g Substanz gaben
0,206 g CO_2 und

0,044 g H_2O entsprechend
40,48% C und 3,54% H.

Stickstoffbestimmung:

III. 0,0838 Substanz gaben
12 ccm N bei
19° und 731 mm entsprechend
15,84% N.

Chlorbestimmung:

IV. 0,1664 g Substanz gaben
0,2704 g AgCl entsprechend
40,2% Cl.

Berechnet für:		Gefunden:		
$C_6H_6N_2Cl_2$	I.	II.	III.	IV.
C = 40,68%	39,03%	40,48%	—	—
H = 3,42%	3,42%	3,54%	—	—
N = 15,83%	—	—	15,84%	—
Cl = 40,07%	—	—	—	40,2%.

Da bei dieser Spaltung des Esters bis jetzt nur das eine Produkt, das 2—4 Dichlorphenylhydrazin, erhalten wurde, so müssen sich in dem Filtrate von dem oben erhaltenen salzsauren Salz der Base die andern Spaltungsprodukte befinden. Zur Auffindung derselben teilt man dieses salzsaure Filtrat in 2 Hälften.

Der eine Teil wird mit Soda neutralisiert, mit Essigsäure angesäuert und etwas Calciumchlorid zugegeben. Nach einiger Zeit hat sich ein geringer Niederschlag von Calciumoxalat gebildet; denn er ist unlöslich in Essigsäure und löslich in Salzsäure.

Die zweite Hälfte des Filtrates engt man auf dem

Wasserbade langsam bis beinah zur Trockene ein. Es bilden sich dann derbe Kristalle in Blätterform, die sich bei näherer Untersuchung als das salzsaure Salz des o-Toluidins erweisen. Denn die durch Soda in Freiheit gesetzte Base ist mit Wasserdampf flüchtig, hat den typischen Geruch von o-Toluidin und liefert durch öfteres Destillieren mit Wasserdampf gereinigt, mit β-Naphthol dasselbe, bei 130° schmelzende Kuppelungsprodukt, das schon oben beschrieben und analysiert wurde.

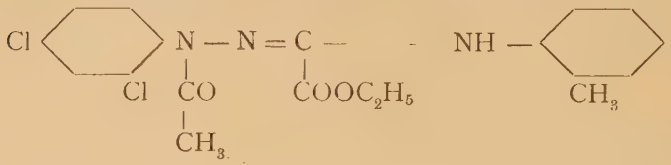
Einwirkung von Essigsäureanhydrid auf [α-o Toluidin α-(2—4 dichlorphenylhydrazon)]glyoxylsäureester.

10 g des Esters erhitzt man mit 30 ccm Essigsäureanhydrid 15 Minuten lang am Rückflußkühler zum Kochen. Der Ester geht dabei rasch in Lösung, die gelbbraune Farbe annimmt. Dann dampft man dieselbe auf dem Wasserbade zur Trockene ein. Der Rückstand ist glashart, spröde und dunkelbraun. Man löst ihn in 70 ccm siedendem Alkohol und läßt erkalten. Bald scheiden sich fast farblose rhombische Platten aus, die durch Verdünnen der braunen Mutterlauge mit Wasser noch bedeutend vermehrt werden. Die Rohausbeute betrug 6 g = 54% der Theorie. Zur völligen Reinigung muß das Präparat mindestens 6—7mal aus wenig Alkohol umkristallisiert werden. Auf diese Weise gereinigt, schmilzt das Produkt bei 115°.

Es ist in kalter konzentrierter Schwefelsäure mit hellgelber Farbe ohne Zersetzung löslich. Gießt man nämlich die Lösung auf Eis, so scheidet sich ein farbloser amorpher Körper aus, der nach einmaligem Umkristallisieren aus Alkohol bei 115° schmilzt. Kaliumbichromat erzeugt in der schwefelsauren Lösung Braunfärbung, Natriumnitrit eine milchige Trübung.

Die Verbindung ist sehr leicht löslich in kaltem Chloroform, Benzol und Aceton; etwas schwerer in Alkohol, noch schwieriger in Eisessig und Ligroin.

Die Analyse beweist, daß ein Wasserstoffatom einer der beiden Iminogruppen, wahrscheinlich die des Hydrazinrestes, durch einen Acetylrest ersetzt wurde:



Kohlenwasserstoffbestimmung:

I. 0,1174 g Substanz gaben
0,2392 g CO_2 und
0,0464 g HO_2 entsprechend
55,57% C und 4,43% H.

Stickstoffbestimmung:

II. 0,1178 g Substanz gaben
12,2 ccm N bei
17° und 724 mm entsprechend
11,42% N.

III. 0,1194 g Substanz gaben
11,4 ccm N bei
18° und 724 mm entsprechend
10,5%.

Chlorbestimmung:

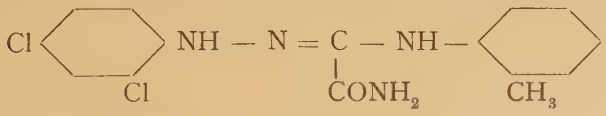
IV. 0,0902 g Substanz gaben
0,0638 g AgCl entsprechend
17,5% Cl.

Berechnet für:			Gefunden:	
$C_{19}H_{19}N_3Cl_2O_3$	I.	II.	III.	IV.
C = 55,87%	55,57%	—	—	—
H = 4,69%	4,43%	—	—	—
N = 10,3%	—	11,42%	10,5%	—
Cl = 17,3%	—	—	—	17,5%.

Einwirkung von Ammoniak auf den [α-o-Toluidin α-(2—4 dichlorphenylhydrazon)]glyoxylsäureester.

3 g des Esters zerreibt man in der Glasreibschale äußerst fein, suspendiert dieses Pulver in 100 ccm ganz absoluten Alkohol und sättigt diesen mit trockenem Ammoniakgas. Dann verschließt man das Gefäß mit einem Gummistopfen und läßt unter öfterem Umschütteln 2 Tage lang stehen. Es hat sich dabei alles gelöst und die Lösung hellbraune Farbe angenommen. Zu dieser gibt man nun soviel Wasser, daß sie gerade noch klar bleibt. Nach kurzer Zeit hat sich ein dicker Brei feiner, fast farbloser Nädelchen ausgeschieden, in einer Ausbeute, die ungefähr 80% der Theorie beträgt. Das Produkt kristallisiert man einige Male aus wenig Alkohol um und bekommt ein Präparat in Form farbloser Nädelchen, die bei 152° schmelzen.

Die Analyse zeigt, daß durch Einwirkung von Ammoniak auf den Ester ein Säureamid entstanden ist:



Kohlenwasserstoffbestimmung:

I. 0,1432 g Substanz gaben
0,2804 g CO_2 und
0,0508 g H_2O entsprechend
53,4% C und 3,97% H.

Stickstoffbestimmung:

II. 0,124 g Substanz gaben
19,1 ccm N bei
19° und 724 mm entsprechend
16,88% N.

Chlorbestimmung:

III. 0,1918 g Substanz gaben
0,1614 g AgCl entsprechend
20,82% Cl.

Berechnet für:		Gefunden:	
$C_{15}H_{14}N_4Cl_2O$	I.	II.	III.
C = 53,4%	53,4%	—	—
H = 4,18%	3,97%	—	—
N = 16,63%	—	16,88%	—
Cl = 21,04%	—	—	20,82%.

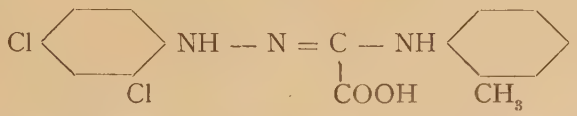
Das »Amid« löst sich in kalter konzentrierter Schwefelsäure mit gelber Farbe ohne Zersetzung. Verdünnt man diese Lösung mit Eis, so scheidet sich ein farbloser Körper ab, der sich nach dem Umkristallisieren aus Alkohol als die unzersetzte Substanz erweist. Kaliumbichromat erzeugt keine charakteristische Färbung.

In heißer verdünnter Salzsäure ist das Amid etwas löslich. Benzol, Chloroform und Aceton lösen dasselbe gut, nicht ebenso Alkohol und Eisessig. In Ligroin ist die Verbindung so wenig löslich, daß man sie damit aus ihrer Chloroformlösung ausfällen kann.

Ganz dasselbe Amid konnte erhalten werden, indem man [α-o-Toluidin-α (2—5 dichlorphenylhydrazon)]-glyoxylsäureamid mit o-Toluidin bis zur »Gasentwicklung« direkt zusammen erhitzte, die erkaltete Masse mit verdünnter Salzsäure wusch und dann einige Male aus Alkohol umkristallisierte. Der so erhaltene Körper stimmte mit dem oben beschriebenen in Form, Farbe und Eigenschaften überein und schmolz ebenfalls bei 152°.

Verseifung des [α-o-Toluidin α-(2—4 dichlorphenylhydrazon]-glyoxylsäureesters mit Kalilauge.

Man benetzt 10 g des Esters mit einigen Tropfen Alkohol, gibt dazu 50 ccm 20%ige Kalilauge und erwärmt unter häufigem Umschütteln 5 Minuten lang auf 100°. Plötzlich ballen sich die gelben Nadeln des Esters zusammen und fallen als braune, klare geschmolzene Masse auf den Boden des Gefäßes. Die überstehende farblose Kalilauge wird abgegossen und das Produkt, welches das Kaliumsalz der freien Säure darstellt, in 100 ccm destilliertem Wasser gelöst. Diese Lösung ist klar und besitzt tiefbraune Farbe. Um nun die freie Säure, die [(1 Amino-2methylbenzol)-2—4 dichlorphenylhydrazon]oxalsäure:



zu erhalten, säuert man die braune Lösung des Kaliumsalzes mit wenigen Tropfen verdünnter Salzsäure an. Es bildet sich sofort ein sehr voluminöser, zitronengelber Niederschlag der freien Säure. Diesen saugt man scharf von der Mutterlauge ab, die wasserhell ist, und wäscht mit viel Wasser nach. Das amorphe Produkt streicht man nun auf Ton und trocknet es 2 Tage lang scharf im evakuierten Exsikkator über Schwefelsäure. Die Rohausbeute beträgt fast immer 80% der Theorie.

Das einzige Mittel, in welchem sich das noch unreine Präparat ohne Zerstörung lösen und umkristallisieren läßt, ist Benzol. Dabei hat man folgendermaßen zu verfahren: Die völlig trockene Säure löst man in der Kälte und unter Schütteln in der eben nötigen Menge getrocknetem Benzol. Zu dieser braunen Lösung gießt man tropfenweise und

unter heftigem Rühren einige ccm Ligroin und läßt stehen. Nach einigen Minuten beginnt die kristallinische Abscheidung gelber rhombischer Blättchen. Um die vollständige Ausfällung derselben zu beschleunigen, gibt man noch einige ccm Ligroin langsam und unter heftigem Rühren hinzu. Nach einer halben Stunde ist die Kristallisation beendet und man hat nun ein analysenreines Präparat.

Dieses schmilzt bei 98° unter gleichzeitiger Gasentwicklung. Es löst sich in kalter konzentrierter Schwefelsäure mit gelber Farbe unter Zersetzung. Wird die Lösung auf Eis gegossen, so fällt eine schmierige Masse aus, die nicht umkristallisierbar ist.

Die Substanz löst sich leicht in Alkohol, Benzol, Aether, Chloroform und Aceton, in Ligroin aber schwer. Ihre Lösungen besitzen alle goldgelbe Farbe, reagieren schwach sauer und zersetzen sich beim Stehen an der Luft ziemlich rasch. Auch die reine trockene Säure färbt sich nach wochenlangem Liegen im Präparatenglas dunkelbraun und sintert zu einer amorphen Masse zusammen.

Titrimetrische Bestimmung der freien Säure:

0,0966 g Substanz, in 15 ccm absolutem Alkohol gelöst, verbrauchten 37 ccm $\frac{n}{100}$ Kalilauge (F = 88878).

Als Indikator wurde Phenolphtaleïn angewandt.

0,033803 g Substanz verbrauchen theoretisch 10 ccm $\frac{n}{100}$ Kalilauge, folglich entsprechen 37 ccm $\frac{n}{100}$ Kalilauge $= \frac{0{,}033805 \cdot 37}{10}$ g Säure = 0,0968 g oder 100,1% Säure.

Kohlenwasserstoffbestimmung:

I. 0,1454 g Substanz gaben
0,281 g CO_2 und

0,0529 g H_2O entsprechend
52,7% C und 3,71% H.

II. 0,144 g Substanz gaben
0,280 g CO_2 und
0,0547 g H_2O entsprechend
53,0% C und 4,25% H.

Stickstoffbestimmung:

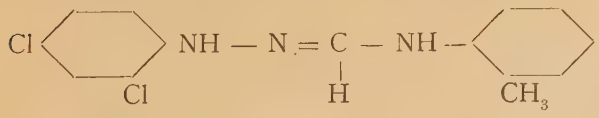
III. 0,1176 g Substanz gaben
13,5 ccm N bei
17° und 730 mm entsprechend
12,78% N.

Chlorbestimmung:

IV. 0,1927 g Substanz gaben
0,1652 g AgCl entsprechend
21,21% Cl.

Berechnet für:	Gefunden:			
$C_{15}H_{13}N_3Cl_2O_2$	I.	II.	III.	IV.
C = 53,25%	52,7%	53%	—	—
H = 3,87%	3,71%	4,25%	—	—
N = 12,44%	—	—	12,78%	—
Cl = 20,98%	—	—	—	21,21%.

Herstellung der [(1, Amino — 2, Methylbenzol) 2—4 dichlorphenylhydrazon]-ameisensäure.



5 g der bei 98° schmelzenden [(1 Amino-2, methylbenzol) 2—4 dichlorphenylhydrazon]oxal-

säure werden in einem trockenen Kölbchen gerade so lange in kochendes Wasser gehalten, bis die Substanz vollständig unter Kohlensäureentwicklung geschmolzen ist, was ungefähr eine Minute benötigt. Dann löst man die braune Schmelze in 10 ccm heißem Alkohol und läßt erkalten. Nach längerer Zeit haben sich schmutzigweiße feine Nädelchen abgeschieden, die durch tropfenweisen Zusatz von Wasser zur Mutterlauge noch vermehrt werden. Nach 2 Stunden filtriert man ab und wäscht das Produkt mit wenig eiskaltem Ligroin nach.

Die Reinigung des Körpers ist schwierig, und kann nur durch 6—7maliges Umkristallisieren aus ganz wenig Alkohol bewerkstelligt werden. Die braune Farbe des bei der Reaktion entstandenen Nebenproduktes kann auch durch Tierkohle nicht festgehalten werden.

Die so erhaltene Verbindung kristallisiert in Form farbloser Nädelchen, deren Schmelzpunkt bei 91° liegt.

In kalter konzentrierter Schwefelsäure löst sich der Körper farblos und unter Zersetzung; durch Eis wird derselbe aus seiner Lösung nicht wieder ausgefällt. Kaliumbichromat erzeugt darin keine bezeichnende Färbung. Die Verbindung ist fast zerfließlich in Chloroform, Aceton, Benzol und Aether. Etwas weniger löslich ist sie in Alkohol und Eisessig, noch weniger in eiskaltem Ligroin.

Kohlenwasserstoffbestimmung:

I. 0,1408 g Substanz gaben
0,2868 g CO_2 und
0,0557 g H_2O entsprechend
55,53% C und 4,43% H.

II. 0,119 Substanz gaben
0,2341 g CO_2 und
0,0452 g H_2O entsprechend
57,06 C und 4,52% H.

Stickstoffbestimmung:

III. 0,1115 g Substanz gaben
15,0 ccm N bei
17° und 721 mm entsprechend
14,79% N.

Chlorbestimmung:

IV. 0,1558 g Substanz gaben
0,1528 g AgCl entsprechend
24,24% Cl.

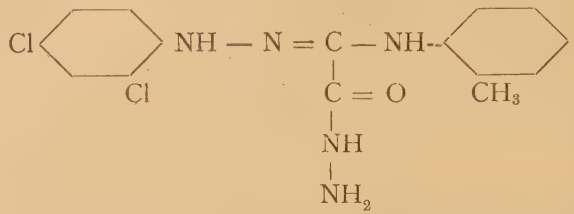
Berechnet für:		Gefunden:		
$C_{14}H_{13}N_3Cl_2$	I.	II.	III.	IV.
C = 57,13%	55,53%	57,06%	—	—
H = 4,45%	4,42%	4,52%	—	—
N = 14,3%	—	—	14,79%	—
Cl = 24,13%	—	—	—	24,24%.

Umwandlung der Carbäthoxylgruppe des [α-o-Toluidin α-(2—4 dichlorphenylhydrazon)]-glyoxylsäureesters in das entsprechende Säurehydrazid.

10 g von dem Ester werden in 100 ccm Alkohol gelöst, zu dieser orangegelben Lösung gießt man 5 g Hydrazinhydrat und kocht am Rückflußkühler das Ganze eine Stunde lang. Die Farbe der Lösung geht dabei in Braunrot über. Nach dem Erkalten derselben gibt man so viel Wasser hinzu, daß die Lösung gerade noch klar bleibt. In kurzer Zeit hat sich alles »Hydrazid« in Form fast farbloser Prismen abgeschieden. Die Rohausbeute beträgt immer 80—85% der Theorie.

Nach 3maligem Umkristallisieren aus je 20 ccm Alkohol schmilzt das farblose Präparat bei 145°.

Das erhaltene [α-o-Toluidin-α (2—4 dichlorphenylhydrazon)] glyoxylsäurehydrazid



löst sich als solches merklich in Salzsäure. Ebenso in konzentrierter kalter Schwefelsäure mit gelber Farbe und ohne sich zu zersetzen; denn gießt man die Lösung auf Eis, so fällt ein farbloser amorpher Körper aus, der sich nach dem Umkristallisieren aus Alkohol als das unzersetzte Hydrazid erweist. Es ist leicht löslich in kaltem Chloroform und Aceton, etwas schwerer in Benzol, Eisessig und Alkohol; sehr schwer dagegen in Ligroin, durch das es aus seiner Chloroformlösung gefällt werden kann.

Kohlenwasserstoffbestimmung:

I. 0,1288 g Substanz gaben
0,2428 g CO_2 und
0.0472 g H_2O entsprechend
51,4% C und 4,1% H.

Stickstoffbestimmung:

II. 0,0932 g Substanz gaben
17 ccm N bei
17^0 und 724 mm entsprechend
20,14% N.

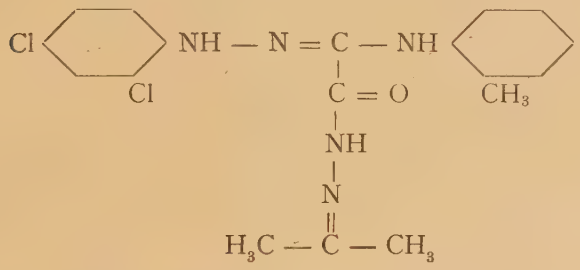
Chlorbestimmung:

III. 0,3025 g Substanz gaben
0,2446 g AgCl entsprechend
20,0% Cl.

Berechnet für:	Gefunden:		
$C_{15}H_{15}N_5Cl_2O$	I.	II.	III.
C = 51,13%	51,4%	—	—
H = 4,29%	4,1%	—	—
N = 19,9%	—	20,14%	—
Cl = 20,15%	—	—	20,0%.

Kondensationen des [α-o-Toluidin-α (2—4 dichlorphenylhydrazon)]-glyoxylsäurehydrazids mit Aldehyden, Ketonen usw.

[α-o-Toluidin α-(2—4 dichlorphenylhydrazon)]-glyoxylsäure-(aceton-hydrazidrazon).



Man erwärmt 2,5 g des Hydrazids mit 5 g Aceton am Rückflußkühler. Zuerst löst sich das Hydrazid im Aceton mit brauner Farbe; dann aber nach ungefähr 2 Minuten erstarrt plötzlich das Ganze zu einem Kristallbrei. Dieser wird scharf abgesaugt und 2mal aus je 200 ccm Alkohol umkristallisiert. Das Präparat besitzt die Form weißer feiner Nädelchen, die bei 202° schmelzen. Die Ausbeute beträgt 90% der Theorie.

Die Verbindung ist sehr leicht löslich in Chloroform, Aceton und Benzol. Durch Ligroin wird die Substanz aus

diesen Lösungen rasch ausgefällt. Ziemlich schwer löslich ist sie in Eisessig und Alkohol. In kalter konzentrierter Schwefelsäure löst sich der Körper mit gelber Farbe und ohne Zersetzung. Durch Eis wird er aus dieser Lösung unverändert gefällt. Kaliumbichromat erzeugt in der schwefelsauren Lösung eine rotbraune Färbung.

Kohlenwasserstoffbestimmung:

I. 0,1202 g Substanz gaben
0,2428 g CO_2 und
0,0565 g H_2O entsprechend
55,09% C und 5,26% H.

Stickstoffbestimmung:

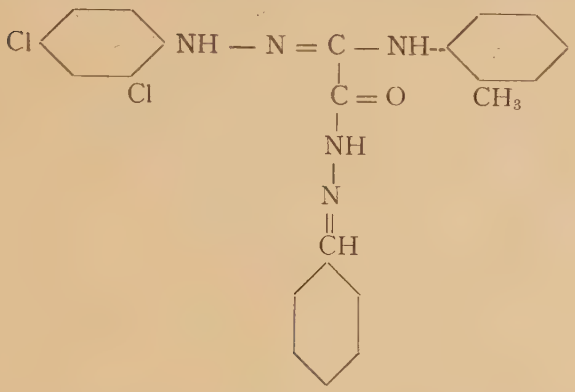
II. 0,1156 g Substanz gaben
18,8 ccm N bei
22° und 738 mm entsprechend
17,9% N.

Chlorbestimmung:

III. 0,2696 g Substanz gaben
0,1967 g AgCl entsprechend
18,05% Cl.

Berechnet für:		Gefunden:	
$C_{18}H_{19}N_5Cl_2O$	I.	II.	III.
C = 55,09%	55,09%	—	—
H = 4,88%	5,26%	—	—
N = 17,86%	—	17,9%	—
Cl = 18,09%	—	—	18,05%.

[α-o-Toluidin α-(2—4 dichlorphenylhydrazon)]-glyoxylsäure-(benzaldehyd-hydrazidrazon).



3 g »Hydrazid« kocht man mit 1,5 g Benzaldehyd zusammen in 50 ccm Alkohol 5 Minuten am Rückflußkühler. Beim Erkalten scheidet aus der gelben Lösung eine Menge feiner weißer Nädelchen aus. Nach scharfem Absaugen von der Mutterlauge kristallisiert man die Substanz 2mal aus je 50 ccm Alkohol um und hat so ein reines bei 176° schmelzendes Präparat. Die Ausbeute beträgt 3 g.

In konzentrierter kalter Schwefelsäure löst sich der Körper mit gelber Farbe ohne Zersetzung. Verdünnt man diese Lösung mit Eiswasser, so scheidet sich die Verbindung unzersetzt aus. Kaliumbichromat ruft in dieser Lösung keine charakteristisehe Farbe hervor.

Das Hydrazidrazon löst sich leicht in Chloroform, Benzol und Aceton. Aus seinen beiden letzteren Lösungen läßt es sich leicht durch Ligroin ausfällen. Schwer löslich ist es außerdem in Aether und Alkohol, etwas leichter in Eisessig.

Kohlenwasserstoffbestimmung:

I. 0,1466 g Substanz gaben
0,3218 g CO_2 und
0,0554 g H_2O entsprechend
59,86% C und 4,23% H.

Stickstoffbestimmung:

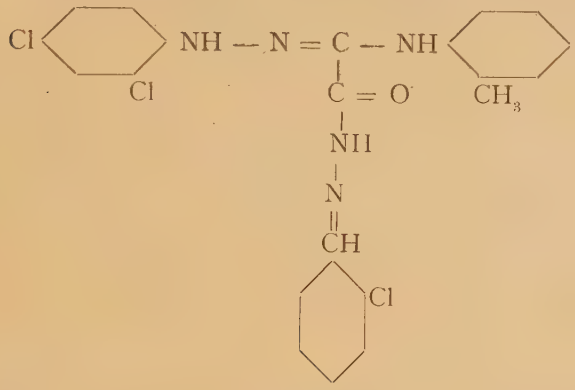
II. 0,1448 g Substanz gaben
21,3 ccm N bei
17° und 723 mm entsprechend
16,2% N.

Chlorbestimmung:

III. 0,286 g Substanz gaben
0,185 g AgCl entsprechend
16,0% Cl.

Berechnet für:		Gefunden:	
$C_{22}H_{19}N_5Cl_2O$	I.	II.	III.
C = 59,98%	59,87%	—	—
H = 4,35%	4,23%	—	—
N = 15,91%	—	16,2%	—
Cl = 16,11%	—	—	16,0%.

[α-o-Toluidin α-(2—4 dichlorphenylhydrazon)]-glyoxylsäure (o-Chlorbenzaldehydhydrazidrazon).



Man löst 2,5 g des »Hydrazids« in 100 ccm Alkohol und gießt zu der heißen Lösung 1 g o-Chlorbenzaldehyd. Nach einer Minute beginnt die Abscheidung eines dicken Breies schwerlöslicher, farbloser Nädelchen. Die Ausbeute beträgt 2,5 g. Das 2mal aus Eisessig umkristallisierte Produkt schmilzt bei 198°.

Es ist sehr leicht löslich in Chloroform, Aceton und Benzol, etwas schwieriger in Aether, Ligroin und Eisessig, am schwersten in Alkohol. Auch in konzentrierter Schwefelsäure löst sich der Körper ohne Zersetzung und mit gelber Farbe, welche durch Verdünnen mit Eiswasser sofort unter Abscheidung des unveränderten Körpers verschwindet.

Kohlenwasserstoffbestimmung:

I. 0,1366 g Substanz gaben
0,2772 g CO_2 und
0,0510 g H_2O entsprechend
55,34% C und 4,17% H.

Stickstoffbestimmung:

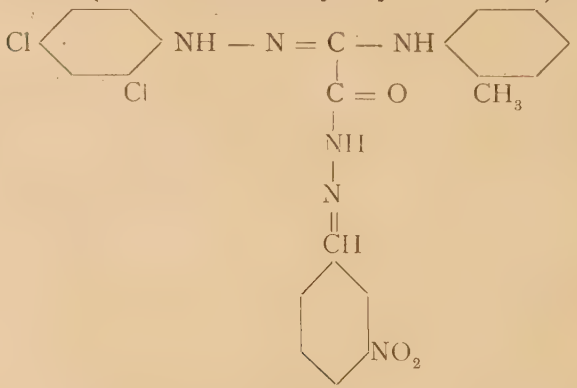
II. 0,1317% g Substanz gaben
17,8 ccm N bei
20° und 738 mm entsprechend
15,0% N.

Chlorbestimmung:

III. 0,2640 g Substanz gaben
0,2392 g AgCl entsprechend
22,41% Cl.

Berechnet für:		Gefunden:	
$C_{22}H_{18}N_5Cl_3O$	I.	II.	III.
C = 55,63%	55,34%	—	—
H = 3,82%	4,17%	—	—
N = 14,76%	—	15.0%	—
Cl = 22,42%	—	—	22,41%.

[α-o-Toluidin α (2—4 dichlorphenylhydrazon)]-glyoxylsäure (m-nitrobenzaldehyd-hydrazidrazon).



2,5 g des Hydrazids löst man in 100 ccm Alkohol und zur kochenden Lösung 1 g m-Nitrobenzaldehyd.

Sofort färbt sich die Lösung goldgelb und nach einer Minute schon beginnt die rasche Ausscheidung goldgelber Nädelchen. Diese werden von der Mutterlauge getrennt und aus viel Eisessig umkristallisiert. Die glänzenden goldgelben Nädelchen schmelzen bei 229°. Die Ausbeute beträgt 90% der Theorie. Die Substanz ist leicht löslich in Chloroform und kann daraus durch Petroläther gefällt werden. Etwas schwerer löslich ist die Verbindung in Aceton und Benzol, sehr schwer in Alkohol, Eisessig und Ligroin. In kalter konzentrierter Schwefelsäure ist der Körper ohne Zersetzung mit gelber Farbe löslich und kann daraus durch Ausfällen mit Eiswasser wiedergewonnen werden.

Kohlenwasserstoffbestimmung:

I. 0,1180 g Substanz gaben
0,2353 g CO_2 und
0,0414 g H_2O entsprechend
54,38% C und 3,92% H.

Stickstoffbestimmung:

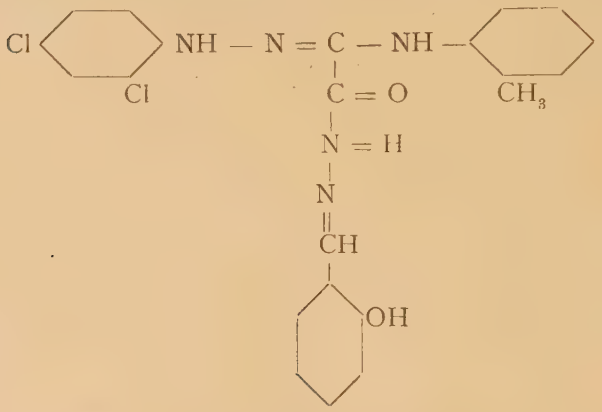
II. 0,1116 g Substanz gaben
17,6 ccm N bei
21° und 737 mm entsprechend
17,42% N.

Chlorbestimmung:

III. 0,2874 g Substanz gaben
0,1696 g AgCl entsprechend
17,42% Cl.

Berechnet für:		Gefunden:	
$C_{22}H_{18}N_6Cl_2O_3$	I.	II.	III.
C = 54,4%	54,38%	—	—
H = 3,74%	3,92%	—	—
N = 17,33%	—	17,42%	—
Cl = 14,62%	—	—	14,6%.

[α-o-Toluidin α-(2—4 dichlorphenylhydrazon)]glyoxylsäure-(salicylaldehyd-hydrazidrazon).



2,5 g des Hydrazids und 0,9 g Salicylaldehyd werden in 100 ccm Alkohol gelöst und $^1/_2$ Stunde lang am Rückflußkühler gekocht, bis die Farbe der Lösung orangegelb geworden ist. Beim Erkalten derselben bildet sich ein dicker Niederschlag des Kombinationsproduktes, das nach öfterem Umkristallisieren aus Alkohol in Form hellgelber glänzender Nädelchen, die bei 186° schmelzen, erhalten wird. Die Ausbeute beträgt 1,5 g.

Die Substanz löst sich in kalter konzentrierter Schwefelsäure mit gelber Farbe; verdünnt man diese Lösung mit Eis, so erhält man den Körper unzersetzt zurück. Er löst sich leicht in Chloroform, Aceton und Benzol, etwas

schwerer in Alkohol und Eisessig; sehr schwer dagegen in Aether und Ligroin, so daß die Substanz damit aus ihrer Benzol- und Chloroformlösung ausgefällt werden kann.

Kohlenwasserstoffbestimmung:

I. 0,1394 g Substanz gaben
0,295 g CO_2 und
0,0538 g H_2O entsprechend
57,71% C und 4,32% H.

Stickstoffbestimmung:

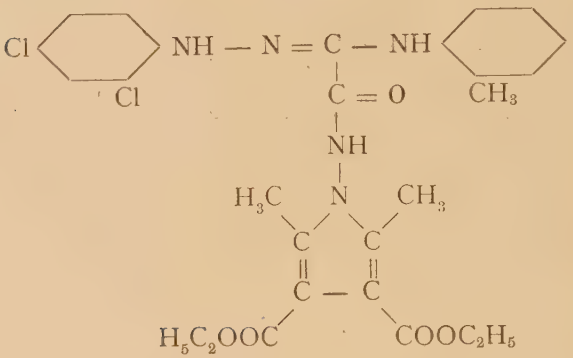
II. 0,1581 g Substanz gaben
22 ccm N bei
20^0 und 738 mm entsprechend
15,47%.

Chlorbestimmung:

III. 0,2871 g Substanz gaben
0,1824 g AgCl entsprechend
15,7% Cl.

Berechnet für:	Gefunden:		
$C_{22}H_{19}N_5Cl_2O_2$	I.	II.	III.
C = 57,88%	57,71%	—	—
H = 4,19%	4,32%	—	—
N = 15,36%	—	15,47%	—
Cl = 15,55%	—	—	15,7%.

[α-o-Toluidin-α (2—4 dichlorphenylhydrazon)]glyoxylsäure [N-amido-2—4 dimethylpyrrol 3—4 dicarbonsäureester]-amid.



1,4 g Diacetbernsteinsäureester und 5 g des Hydrazids löst man in 50 ccm Alkohol und kocht das Ganze 2 Stunden lang am Rückflußkühler. Dabei scheiden sich schon in der Hitze einige farblose Kristalle aus, die sich beim Erkalten der farblosen Lösung rasch vermehren. Das Präparat ist schon nach einmaligem Umkristallisieren aus 60 ccm Sprit völlig farblos und rein. Es schmilzt bei 225°. Die Ausbeute betrug an gereinigtem Produkt 1,2 g.

Die Substanz löst sich in konzentrierter kalter Schwefelsäure mit schwach gelber Farbe. Wird diese Lösung auf Eis gegossen, so scheidet sich ein farbloser amorpher Körper aus, der, in Benzol gelöst und mit Ligroin gefällt, das unzersetzte Präparat darstellt. Heiße Salzsäure greift das »Pyrrol« nur schwer an. Es ist sehr leicht löslich in Benzol, Chloroform und Aceton, etwas schwerer in Eisessig und Alkohol, außerordentlich schwer in Aether und Ligroin.

Kohlenwasserstoffbestimmung:

I. 0,1384 g Substanz gaben
0,288 g CO_2 und
0,056 g H_2O entsprechend
56,75% C und 4,58% H.

II. 0,1508 g Substanz gaben
0,3128 g CO_2 und
0,072 g H_2O entsprechend
56,58% C und 5,34% H.

Stickstoffbestimmung:

III. 0,1471 g Substanz gaben
17,4 ccm N bei
17° und 733 mm entsprechend
13,22% N.

IV. 0,136 g Substanz gaben
15 ccm N bei
16° und 739 mm entsprechend
12,5% N.

Chlorbestimmung:

V. 0,2706 g Substanz gaben
0,1354 g AgCl entsprechend
12,37% Cl.

Berechnet für:

$C_{27}H_{29}N_5Cl_2O_5$
C = 56,43%
H = 5,09%
N = 12,2%
Cl = 12,35%

Gefunden:

I.	II.	III.	IV.	V.
56,75%	56,58%	—	—	—
4,58%	5,34%	—	—	—
—	—	13,22%	12,52%	—
—	—	—	—	12,37%.

Darstellung des 2—4 Dichlorphenylhydrazins und dessen Kondensationsprodukte mit Aldehyden, Ketonen, Diketonen und Acetessigester.

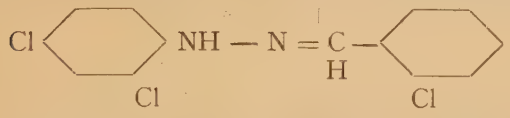
Das 2—4 Dichlorphenylhydrazin wurde nach der Vorschrift von Nölting und Koppe[1]), die das 2—5 Dichlorphenylhydrazin in größerem Maßstabe aus 2—5 Dichloranilin gewonnen hatten, hergestellt:

Man löst 20 g 2—4 Dichloranilin in 200 ccm heißer verdünnter Salzsäure und gießt die heiße Lösung in 320 ccm konzentrierter Salzsäure, wobei ganz fein verteiltes salzsaures 2—4 Dichloranilin sich ausscheidet. Das Ganze kühlt man nun auf 0° ab und diazotiert mit einer konzentrierten wässerigen Lösung von 10 g Natriumnitrit. Die klare Diazoniumsalzlösung wird hierauf in eine kaltgehaltene Lösung von 64 g Zinnchlorür in 80 ccm konzentrierter Salzsäure langsam und unter heftigem Rühren eingegossen. Es scheidet sich sofort ein sehr dicker Brei des Zinndoppelsalzes vom 2—4 Dichlorphenylhydrazin aus. Derselbe wird nach mehrstündigem Stehen auf einer großen Nutsche gesammelt, abgepreßt und mit wenig konzentrierter Kochsalzlösung gewaschen. Dann übergießt man das Doppelsalz mit überschüssiger verdünnter Natronlauge und extrahiert die dadurch frei gewordene Base mit Aether. Diese ätherische Lösung wird nun getrocknet und einge-

1) Ber. 38, 3510.

dampft. Man erhält so ein hellgelbes Produkt in einer Ausbeute von 75—80% der Theorie. Zur Reinigung kann es entweder öfters aus viel heißem Wasser oder aus verdünntem Alkohol umkristallisiert werden. Das so erhaltene, bei 90° schmelzende, in farblosen Nädelchen kristallisierende Präparat stimmt in allen Eigenschaften mit dem durch Zersetzung des [α—o Toluidin-α-2—4 dichlorphenylhydrazon)]-glyoxylsäureesters erhaltenen 2—4 Dichlorphenylhydrazin überein.

o-Chlorbenzaldehyd 2—4 dichlorphenylhydrazon.



2,5 g 2—4 Dichlorphenylhydrazin löst man in 50 ccm Alkohol in der Wärme, gießt 1,95 g o-Chlorbenzaldehyd hinzu und kocht kurze Zeit am Rückflußkühler. Im Verlauf von einer Minute erstarrt die Lösung. Nach zweimaligem Umkristallisieren aus Alkohol hat man hellgelbe filzige Nädelchen, die bei 168—169° schmelzen. Die Ausbeute beträgt 80—90% der Theorie.

In konzentrierter kalter Schwefelsäure löst sich die fast farblose Substanz mit orangegelber Farbe. Gießt man diese Lösung auf Eis, so entfärbt sich diese sofort unter Abscheidung des unzersetzten Körpers.

Kaliumbichromat erzeugt in jener Lösung eine schmutzigbraune Farbe. Benzol und Chloroform lösen die Verbindung leicht; ein Zusatz von Petroläther fällt sie aus diesen Lösungen wieder aus. Nicht ganz leicht löslich ist das Hydrazon in Aceton, noch viel weniger in Alkohol und Eisessig.

Kohlenwasserstoffbestimmung:

I. 0,1304 g Substanz gaben
0,249 g CO_2 und
0,0364 g H_2O entsprechend
52,08% C und 3,12% H.

Stickstoffbestimmung:

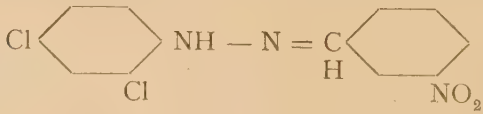
II. 0,1015 g Substanz gaben
8,5 ccm N bei
16° und 735 mm entsprechend
9,22% N.

Chlorbestimmung:

III. 0,258 g Substanz gaben
0,3716 g AgCl entsprechend
35,63% Cl.

Berechnet für:		Gefunden:	
$C_{13}H_9N_2Cl_3$	I.	II.	III.
C = 52,09%	52,08%	—	—
H = 3,03%	3,12%	—	—
N = 9,35%	—	9,22%	—
Cl = 35,53%	—	—	35,63%.

m-Nitrobenzaldehyd 2—4 dichlorphenylhydrazon.



Man löst 2,5 g des »Hydrazins« in 50 ccm Alkohol und gießt zu der kochenden Lösung 2,2 g m-Nitrobenz-

aldehyd. Diese färbt sich sofort goldgelb und im Verlauf von einer Minute ist dieselbe zu einem Brei, bestehend aus feinen goldgelben Nädelchen, erstarrt. Die Ausbeute am Rohprodukt beträgt 4 g. Diese werden zu ihrer Reinigung am besten in 10 ccm Benzol gelöst und mit Ligroin ausgefällt. Das reine Präparat schmilzt bei 207°.

Es ist in kalter konzentrierter Schwefelsäure ohne Zersetzung mit goldroter Farbe löslich und wird aus dieser Lösung durch Eis sofort wieder ausgefällt. Gegen verdünnte Natronlauge und Salzsäure ist der Körper ziemlich beständig. Er löst sich ziemlich leicht in Chloroform und Benzol mit hellgelber Farbe und kann aus diesen Lösungen als orangegelber Körper wieder ausgefällt werden mit Hilfe von Ligroin. Sehr schwer löst er sich in Alkohol und Eisessig, etwas leichter in Aceton.

Kohlenwasserstoffbestimmung:

I. 0,1266 g Substanz gaben
0,2336 g CO_2 und
0,0364 g H_2O entsprechend
50,32% C und 3,27% H.

Stickstoffbestimmung:

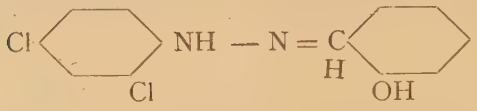
II. 0,1272 g Substanz gaben
15,6 ccm N bei
16° und 730 mm entsprechend
13,72% N.

Chlorbestimmung:

III. 0,3118 g Substanz gaben
0,290 g AgCl entsprechend
23,01% Cl.

Berechnet für:	Gefunden:		
$C_{13}H_{19}N_3Cl_2O_2$	I.	II.	III.
C = 50,32%	50,32%	—	—
H = 2,92%	3,27%	—	—
N = 13,56%	—	13,72%	—
Cl = 22,88%	—	—	23,01.

Salicylaldehyd-2—4 dichlorphenylhydrazon.



Man löst 2,5 g 2—4 Dichlorphenylhydrazin und 1,8 g Salicyldehyd in 50 ccm Alkohol und kocht einige Minuten am Rückflußkühler. Nach kurzer Zeit bildet sich eine Menge farbloser filziger Nädelchen, die nach öfterem Umkristallisieren aus Alkohol bei 149° schmelzen. Die Ausbeute beträgt 85% der Theorie.

Die Verbindung löst sich leicht in Chloroform und Benzol, nicht ebenso gut in Aceton und Aether; in Ligroin so wenig, daß sie dadurch aus ihrer Benzol- und Chloroformlösung gefällt werden kann. Etwas leichter löst sich das Präparat in Eisessig und Alkohol. In konzentrierter kalter Schwefelsäure löst sich das völlig farblose Hydrazon mit goldgelber Farbe, die beim Verdünnen mit Wasser sofort unter Abscheidung des unzersetzten Körpers verschwindet.

Kohlenwasserstoffbestimmung:

I. 0,1508 g Substanz gaben
0,3061 g CO_2 und
0,052 g H_2O entsprechend
55,36% C und 3,85% H.

Stickstoffbestimmung:

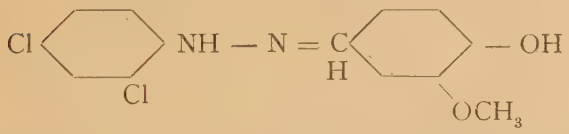
II. 0,1637 g Substanz gaben
14,8 ccm N bei
17° und 733 mm entsprechend
10,11% N.

Chlorbestimmung:

III. 0,2602 g Substanz gaben
0,2640 g AgCl entsprechend
25,1% Cl.

Berechnet für:	Gefunden:		
$C_{13}H_{10}N_2Cl_2O$	I.	II.	III.
C = 55,52%	55,36%	—	—
H = 3,58%	3,85%	—	—
N = 9,97%	—	10,11%	—
Cl = 25,24%	—	—	25,1%.

Vanillin 2—4 dichlorphenylhydrazon.



Man löst 5 g 2—4 Dichlorphenylhydrazin und 4,3 g Vanillin in 60 ccm Alkohol und kocht die rasch gelb gewordene Lösung 10 Minuten am Rückflußkühler. Beim Erkalten der Lösung bildet sich ein Niederschlag feiner gelblicher Nädelchen, die auch nach öfterem Umkristallisieren aus Alkohol nicht farblos werden. Das reine Präparat schmilzt bei 135°. Es riecht ähnlich wie Vanillin, nur schwächer. Die Ausbeute beträgt 4,5 g.

Von konzentrierter kalter Schwefelsäure wird die Sub-

stanz ohne Zersetzung und mit goldgelber Farbe gelöst. Sie löst sich schwer in Eisessig und Alkohol, leichter in Aether und Aceton. Aus seiner Chloroform- und Benzollösung wird der Körper leicht durch Ligroin kristallinisch gefällt.

Kohlenwasserstoffbestimmung:

I. 0,1209 g Substanz gaben
0,2396 g CO_2 und
0,0444 g H_2O entsprechend
54,05% C und 4,109% H.

Stickstoffbestimmung:

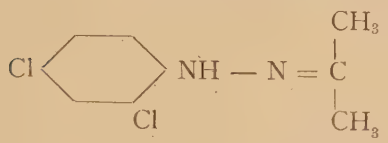
II. 0,146 g Substanz gaben
12,4 ccm N bei
17° und 725 mm entsprechend
9,39% N.

Chlorbestimmung:

III. 0,2875 g Substanz gaben
0,2678 g AgCl entsprechend
23,04% Cl.

Berechnet für:	Gefunden:		
$C_{14}H_{12}N_2Cl_2O_2$	I.	II.	III.
C = 54,02%	54,05%	—	—
H = 3,89%	4,11%	—	—
N = 9,01%	—	9,39%	—
Cl = 22,81%	—	—	23,04%.

Aceton-2—4 dichlorphenylhydrazon.



Man gießt zu 5 g 2- 4 Dichlorphenylhydrazin überschüssiges Aceton (etwa 10 ccm). Dabei erwärmt sich das Gemisch rasch auf 25—30°, wobei die Base in Lösung geht. Gleichzeitig bemerkt man Wasserabscheidung. Dann erhitzt man noch $^1/_2$ Stunde auf dem Wasserbade am Rückflußkühler und vertreibt schließlich das Aceton. Das erhaltene Hydrazon wird in der Kälte ziemlich spröde, besitzt in noch unreinem Zustande braune Farbe und riecht teerähnlich. Zur Reinigung destilliert man es öfters im Vakuum. Es siedet bei 100 mm Druck ungefähr bei 200°. Das reine Präparat ist fast farblos und besitzt rhombische Kristallform. Es schmilzt bei 42°. Die Substanz zersetzt sich an der Luft ziemlich rasch; schon einige Stunden nach der Herstellung färbt sie sich braun und wird nach einigen Wochen schmierig und teerartig riechend.

In konzentrierter Schwefelsäure löst sich das Hydrazon ohne Zersetzung mit gelber Farbe. In Alkohol und Eisessig löst sich die Substanz gut, noch besser in Chloroform, Benzol, Aceton, Aether und Ligroin.

Kohlenwasserstoffbestimmung:

I. 0,1514 g Substanz gaben
0,2742 g CO_2 und
0,0652 g H_2O entsprechend
49,4% C und 4,62% H.

Stickstoffbestimmung:

II. 0,1224 g Substanz gaben
15,2 ccm N bei
16° und 738 mm entsprechend
14,05% N.

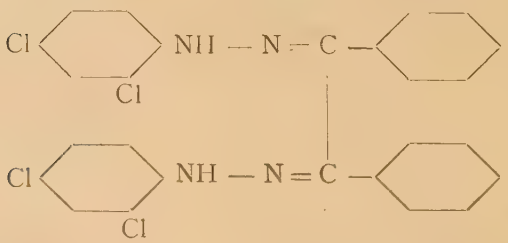
III. 0,1819 g Substanz gaben
20,5 ccm N bei
15° und 733 mm entsprechend
12,71% N.

Chlorbestimmung:

IV. 0,3399 g Substanz gaben
0,4494 g AgCl entsprechend
32,71% Cl.

Berechnet für:	Gefunden:			
$C_9H_{10}N_2Cl_2$	I.	II.	III.	IV.
C = 49,77%	49,4%	—	—	—
H = 4,64%	4,62%	—	—	—
N = 12,91%	—	14,05%	12,72%	—
Cl = 32,68%	—	—	—	32,71%.

Benzil-2—4 dichlorphenylhydrazon.



Man löst 8 g 2—4 Dichlorphenylhydrazin und 4,8 g Benzil in heißem Eisessig und kocht die orangerote Lö-

sung 2 Minuten lang am Rückflußkühler. Nach dem Erkalten bildet sich ein voluminöser, amorpher Niederschlag von gelber Farbe. Dieser wird auf ein Filter gebracht, gut mit Wasser und Alkohol gewaschen und scharf getrocknet. Dann löst man das Osazon in 20 ccm Benzol und fällt es aus dieser Lösung mit 10 ccm Alkohol oder Ligroin. Hat man dies 2mal wiederholt, so ist das Präparat analysenrein. Es kristallisiert in Form zitronengelber glänzender Nädelchen, die bei 217° schmelzen. Die Ausbeute betrug 4 g.

Durch kalte konzentrierte Schwefelsäure wird die Substanz mit dunkelbraunroter Farbe gelöst, aber dabei zersetzt. Durch Verdünnen der Lösung mit Eis fällt eine braune, schmierige Masse aus.

Das Osazon löst sich leicht in Benzol und Chloroform, sehr schwer in Aceton, Aether und Ligroin, nicht ganz so schwer in Alkohol und Eisessig.

Kohlenwasserstoffbestimmung:

I. 0,154 g Substanz gaben
0,3326 g CO_2 und
0,048 g H_2O entsprechend
58,9% C und 3,48% H.

Stickstoffbestimmung:

II. 0,1686 g Substanz gaben
14,8 ccm N bei
17° und 733 mm entsprechend
9,8% N.

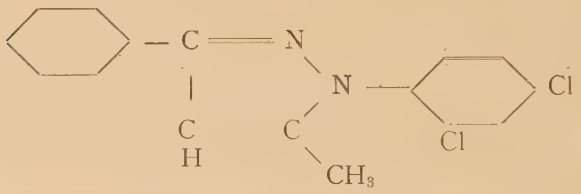
III. 0,1469 g Substanz gaben
14,2 ccm N bei
17° und 733 mm entsprechend
10,8% N.

Chlorbestimmung:

IV. 0,2507 g Substanz gaben
0,2706 g AgCl entsprechend
26,7% Cl.

Berechnet für:		Gefunden:		
$C_{26}H_{18}N_4Cl_4$	I.	II.	III.	IV.
C = 59,1%	58,9%	—	—	—
H = 3,43%	3,48%	—	—	—
N = 10,61%	—	9,8%	10,8%	—
Cl = 26,86%	—	—	—	26,7%.

Herstellung von 1,2—4 Dichlorphenyl-3 phenyl-5 methyl-pyrazol.



Man schmilzt in einem Erlenmayerkölbchen 5 g 2—4 Dichlorphenylhydrazin mit 4,57 g (1 Mol) Benzoylaceton zusammen auf dem Wasserbade, wobei bald unter Wasseraustritt Reaktion stattfindet. Die ausgeschiedenen Wassertröpfchen werden mit Filtrierpapierschnitzeln entfernt und die Reaktionsmasse noch 1 Stunde lang im Oelbade auf 130° erwärmt. Nach dem Erkalten löst man die halbfeste braun gewordene Masse in 25 ccm Alkohol und fällt mit 7,5 ccm Wasser vorsichtig das schmutzigweiße Pyrazol aus. Nach öfterem Umkristallisieren erscheint dasselbe in Form schneeweißer glänzender Nadeln, die bei 95° schmelzen.

Das Präparat löst sich in kalter konzentrierter Schwefel-

säure farblos und ohne Zersetzung auf, durch Eis wird es unverändert abgeschieden. In heißer verdünnter Salzsäure ist es ebenfalls leicht löslich und kann durch Wasser wieder ausgefällt werden. Gegen heiße verdünnte Natronlauge ist der Körper sehr beständig. Er löst sich außerordentlich leicht in Chloroform und Benzol, fast ebensogut in heißem Aceton, Aether und Ligroin, etwas schwerer in Alkohol und Eisessig.

Kohlenwasserstoffbestimmung:

I. 0,1418 g Substanz gaben
0,3172 g CO_2 und
0,0452 g H_2O entsprechend
61,03% C und 3,56% H.

II. 0,1416 g Substanz gaben
0,3244 g CO_2 und
0,0528 g H_2O entsprechend
62,48% C und 4,17% H.

III. 0,143 g Substanz gaben
0,3318 g CO_2 und
0,0515 g H_2O entsprechend
63,28% C und 4,03% H.

Stickstoffbestimmung:

IV. 0,1554 g Substanz gaben
13,4 ccm N bei
18^0 und 732 mm entsprechend
9,58% N.

Chlorbestimmung:

V. 0,2566 g Substanz gaben
0,2448 g AgCl entsprechend
23,6% Cl.

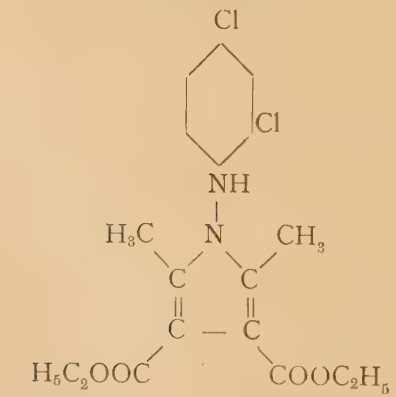
Berechnet für:
$C_{16}H_{12}N_2Cl_2$
C = 63,37%
H = 3,99%
N = 9,24%
Cl = 23,41%

Gefunden:

I.	II.	III.	IV.	V.
61,03%	62,48%	63,28%	—	—
3,56%	4,17%	4,03%	—	—
—	—	—	9,58%	—
—	—	—	—	23,6%.

Die Unrichtigkeit der Resultate von I. und II. rührte keineswegs von einer Unreinheit der Substanz her, sondern von dem Umstande, daß das Präparat sehr schwer verbrennbar ist, indem es sowohl gerne im Rohre destilliert als auch schwer oxydierbar ist.

N-Amido-2—4 dichlorbenzol-2,3 dymethylpyrrol-2—4 dicarbonsäureester.



5 g 2—4 Dichlorphenylhydrazin erhitzt man

mit 7,25 g (1 Mol) Diacetbernsteinsäureester zusammen im Oelbad auf 180°. Dabei schmilzt die Masse und bald scheidet sich das bei der Reaktion frei gewordene Wasser ab. Nach ½stündigem Erhitzen wird die braune Schmelze abgekühlt, wobei sie schwer flüssig, teilweise sogar fest wird. Dann löst man in 22 ccm Eisessig und fällt das Pyrrol vorsichtig mit Wasser aus. Das noch sehr unreine, braungefärbte Präparat wird auf eine Nutsche gebracht und mit 20 ccm eiskaltem Eisessig gewaschen, wobei es schon beinahe farblos wird. Nach 3maligem Umkristallisieren aus je 15 ccm Eisessig erscheint es in Form wasserklarer bei 102° schmelzender Nadeln. Die Ausbeute beträgt 3 g reines Produkt.

Die Verbindung löst sich ziemlich schwer in kalter konzentrierter Schwefelsäure und zwar farblos und ohne sich zu zersetzen, denn durch Eis kann das Pyrrol wieder gefällt werden. Kaliumbichromat gibt in jener Lösung keine charakteristische Färbung. In konzentrierter und verdünnter Salzsäure ist der Körper unlöslich, leicht löslich dagegen in Benzol, Chloroform und Aceton, nicht ebensogut in Aether, Ligroin, Alkohol und Eisessig.

Das Pyrrol ist aus ganz denselben Gründen wie das oben beschriebene Pyrazol nicht leicht analysierbar.

Kohlenwasserstoffbestimmung:

I. 0,148 g Substanz gaben
0,2926 g CO_2 und
0,0662 g H_2O entsprechend
53,92% C und 5,0% H.

Stickstoffbestimmung:

II. 0,1342 g Substanz gaben
9,2 ccm N bei
11° und 737 mm entsprechend
7,77% N.

III. 0,1788 g Substanz gaben
11,6 ccm N bei
18° und 727 mm entsprechend.
7,15% N.

Chlorbestimmung:

IV. 0,2531 g Substanz gaben
0,1812 g AgCl entsprechend
17,71% Cl.

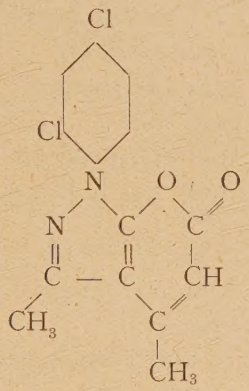
Berechnet für:		Gefunden:		
$C_{18}H_{20}N_2Cl_2O_4$	I.	II.	III.	IV.
C = 54,12%	53,92%	—	—	—
H = 5,05%	5,0%	—	—	—
N = 7,02%	—	7,77%	7,15%	—
Cl = 17,77%	—	—	—	17,71%.

Ueber die Einwirkung von Acetessigester auf 2—4 Dichlorphenylhydrazin.

Man vermengt 5 g 2—4 Dichlorphenylhydrazin innig mit 3,6 g (1 Mol) Acetessigester und erhitzt das Gemisch zuerst eine Stunde lang auf dem Wasserbade, dann $^1/_2$ Stunde im Oelbade auf 180°. Beim Erkalten wird die braungewordene Masse teilweise fest. Diese wird mit heißem Alkohol digeriert, wobei das festgewordene Produkt nicht in Lösung geht. Dasselbe erscheint nach 3maligem Umkristallisieren aus Eisessig in Form gelblicher rhombischer Blättchen, die bei 223° schmelzen. Die Ausbeute beträgt 1,5 g.

Die quantitative Untersuchung des Körpers ergab, daß dieser nicht das gesuchte n,2—4 Dichlorphenyl-3-methyl-5 pyrazolon ist, sondern die Zusammensetzung $C_{14}H_{10}N_2Cl_2O_2$ besitzt. Die bei obigem Versuche eingetretenen Reaktionen verliefen folgendermaßen: Acetessig-

ester und 2—4 Dichlorphenylhydrazin bilden unter Wasserabspaltung Acetessigester-2—4 dichlorphenylhydrazon, welches beim Erhitzen auf 180° unter Alkoholabspaltung das n. 2—4 Dichlorphenyl-3 methyl-5 pyrazolon bildet. Dieses Pyrazolon reagiert aber mit einem zweiten Molekul Acetessigester unter Alkohol und Wasseraustritt und gibt das 3—4 Dimethyl 1, 2—4 dichlorphenyl-2 pyrazo-6—7 pyron:



Die Verbindung ist in kalter konzentrierter Schwefelsäure ohne Farbe löslich. Wird die Lösung auf Eis gegossen, so scheidet sich ein farbloser Körper aus, der sich nach dem Umkristallisieren aus Eisessig als das unzersetzte Präparat erweist. Heißer verdünnter Natronlauge oder Salzsäure gegenüber ist die Substanz sehr beständig. Sie ist in Chloroform und Eisessig ziemlich leicht löslich, viel schlechter in Benzol, Aceton und Aether, am schwersten in Ligroin und Alkohol. Aus seiner Chloroformlösung kann der Körper durch Ligroin gefällt werden. Das Präparat ist außerordentlich schwer zu verbrennen. Nur durch Vorlegen langer Kupferspiralen und durch Erhitzen des Rohres auf gute Rotglut konnten angehende Resultate erhalten werden.

Kohlenwasserstoffbestimmung:

I. 0,1302 g Substanz gaben
0,2532 g CO_2 und
0,0428 g H_2O entsprechend
53,04% C und 3,67% H.

II. 0,144 g Substanz gaben
0,2837 g CO_2 und
0,0464 g H_2O entsprechend
53,73% C und 3,6% H.

III. 0,1367 g Substanz gaben
0,2696 g CO_2 und
0,0422 g H_2O entsprechend
53,79% C und 3,45% H.

Stickstoffbestimmung:

IV. 0,1514 g Substanz gaben
13 ccm N bei
16° und 729 mm entsprechend
9,59% N.

V. 0,238 g Substanz gaben
20 ccm N bei
16° und 725 mm entsprechend
9,33% N.

VI. 0,1514 g Substanz gaben
12,8 ccm N bei
17° und 730 mm entsprechend
9,32% N.

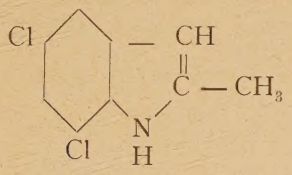
Chlorbestimmung:

VII. 0,2702 g Substanz gaben
0,2527 g AgCl entsprechend
23,13% Cl.

Berechnet für:	Gefunden:		
$C_{14}H_{10}N_2Cl_2O_2$	I.	II.	III.
C = 54,37%	53,04%	53,73%	53,79%
H = 3,26%	3,67%	3,6%	3,45%
N = 9,07%	—	—	—
Cl = 22,97%	—	—	—

Gefunden:			
IV.	V.	VI.	VII.
—	—	—	—
—	—	—	—
9,59%	9,33%	9,32%	—
—	—	—	23,13%.

α-Methyl-5—7 dichlorindol.



10 g frisch destilliertes Aceton-2—4 Dichlorphenylhydrazon (Fp. 42°) werden innig mit 70 g völlig trockenem Zinkchlorid vermengt und das Gemisch im Oelbade ½ Stunde lang auf 190° erhitzt. Dabei wird die Masse zähflüssig und schwarzbraun. Nach dem Erkalten digeriert man mit 200 ccm Wasser und destilliert 8 Stunden mit Wasserdampf. Dabei geht ein helles Oel über das teilweise schon im Kühlrohre erstarrt. Nach der Destillation äthert man den Vorlauf aus, trocknet die Lösung und verdampft den Aether. Das zurückbleibende gelbliche Oel wird nach einigen Stunden teilweise fest. Um das feste Indol von dem Oel zu entfernen, preßt man das Gemisch auf Ton ab und kristallisiert das Präparat 2—3mal aus Ligroin um. Man bekommt es so in großen farblosen,

stark lichtbrechenden Rhomben, die bei 61° schmelzen. Leider beträgt die Ausbeute immer nur höchstens 5% der Theorie. Alle Versuche die Ausbeute zu verbessern waren erfolglos.

Löst man eine Spur des Indols in Alkohol und taucht in diese Lösung einen mit konzentrierter Salzsäure befeuchteten Fichtenspan, so färbt sich dieser prächtig violettrot, eine Reaktion, die unter denselben Bedingungen das isomere n-Methyl- 2—3 dichlorindol nicht gibt. In kaltem Chloroform, Aceton und Benzol ist die Substanz leicht löslich, nicht ebensogut in Alkohol, Eisessig und Ligroin.

Kohlenwasserstoffbestimmung:

I. 0,1242 g Substanz gaben
0,2478 g CO_2 und
0,0414 g H_2O entsprechend
54,4% C und 3,73% H.

Stickstoffbestimmung:

II. 0,1167 g Substanz gaben
7,4 ccm N bei
15° und 728 mm entsprechend
7,1% N.

Chlorbestimmung:

III. 0,127 g Substanz gaben
0,1808 g AgCl entsprechend
35,22% Cl.

Berechnet für:		Gefunden:	
$C_5H_7NCl_2$	I.	II.	III.
C = 54%	54,4%	—	—
H = 3,52%	3,73%	—	—
N = 7,0%	—	7,1%	—
Cl = 35,46%	—	—	35,22%